PREPARATYKA NIEORGANICZNA

PRZEDMOWA

W latach 1943—1944, w czasie wojny, napisałem podręcznik preparatyki nieorganicznej przeznaczony dla organików-syntetyków i nieorganików-analityków. Sądziłem, że po zakończeniu wojny wynikną duże trudności w zaopatrzeniu w odczynniki nieorganiczne i trzeba będzie otrzymywać je samemu w pracowni. Podręcznik ten miał być właśnie pomocą przy otrzymywaniu tych najniezbędniejszych odczynników.

Książka nie została wydana bezpośrednio po wojnie z przyczyn ode mnie niezależnych.

Ponieważ od napisania pracy upłynęło dziesięć lat, wprowadziłem do pierwotnego tekstu pewne zmiany i uzupełnienia. Książka w części ogólnej zawiera w zarysie opis aparatury chemicznej używanej w preparatyce nieorganicznej, w części szczegółowej — różne metody otrzymywania kilkuset związków chemicznych. Większość podanych metod została wypróbowana w mojej pracowni, o innych wiadomo, że dają dobre wyniki.

Wdzięczny będę czytelnikom za ich uwagi, które postaram się wykorzystać w następnym wydaniu.

Kraków, wrzesień 19[illegible] r.

J. Supniewski

SPIS RZECZY

I. Część ogólna

Proszkowanie 21
Naczynia do wykonywania reakcji chemicznych 25
Ogrzewanie 33
Suszenie 47
Mieszanie 52
Destylacja 55
Ekstrakcja 73
Krystalizacja 76
Chłodzenie 77
Sączenie 79
Dializa 90
Adsorpcja chromatograficzna i wymienniki jonowe 91
Elektroliza 97
Naświetlanie 103
Prace z gazami 105
Reaktory ciśnieniowe 115
Oznaczanie stałych fizycznych związków chemicznych 118

II. Część szczegółowa

1. Wodór 135
2. Tlen 139
3. Ozon 143
4. Woda 145
5. Nadtlenek wodoru 146
6. Fluor 152
7. Fluorowodór 155
8. Chlor 158
9. Chlorowodór 162
10. Tlenek chloru 165
11. Kwas podchlorawy 165
12. Dwutlenek chloru 167
13. Kwas nadchlorowy 168
14. Brom 171
15. Bromowodór 174
16. Jod 178
17. Jodowodór 181
18. Chlorek jodu 185
19. Trójchlorek jodu 186

20. Kwas jodowy 187
21. Pięciotlenek jodu 188
22. Kwas nadjodowy 188
23. Siarka 189
24. Siarkowodór 190
25. Chlorek siarki 194
26. Dwuchlorek siarki 194
27. Czterochlorek siarki 195
28. Bromek siarki 195
29. Jodek siarki 196
30. Dwutlenek siarki 196
31. Chlorek tionylu 199
32. Bromek tionylu 201
33. Trójtlenek siarki 202
34. Chlorek sulfurylu 205
35. Kwas chlorosulfonowy 208
36. Kwas siarkowy 210
37. Kwas nadsiarkowy 215
38. Kwas nadtlenosiarkowy 216
39. Selen 217
40. Dwutlenek selenu 218
41. Azot 220
42. Amoniak 222
43. Chlorek amonowy 226
44. Bromek amonowy 228
45. Jodek amonowy 229
46. Fluorek amonowy 231
47. Wodorosiarczek amonowy 232
48. Siarczek amonowy 232
49. Wielosiarczki amonowe 233
50. Dwusiarczyn amonowy 234
51. Siarczyn amonowy 235
52. Siarczan amonowy 235
53. Nadsiarczan amonowy 236
54. Nadchloran amonowy 239
55. Azotan amonowy 240
56. Ortofosforan jednoamonowy 241
57. Ortofosforan dwuamonowy 241
58. Ortoarsenian trójamonowy 242
59. Dwuwęglan amonowy 242
60. Węglan amonowy 243
61. Karbaminian amonowy 244
62. Siarkocyjanek amonowy 245
63. Octan amonowy 245
64. Szczawian amonowy 246
65. Roztwór cytrynianu amonowego 247
66. Chlorowodorek hydroksyloaminy 248
67. Siarczan hydroksyloaminy 249
68. Hydroksyloamina 250
69. Kwas sulfaminowy 252

70. Sulfaminian amonowy 253
71. Siarczan hydrazyny 254
72. Dwuchlorowodorek hydrazyny 255
73. Hydrazyna 256
74. Azotowodór 260
75. Podtlenek azotu 261
76. Tlenek azotu 262
77. Trójtlenek azotu 264
78. Dwutlenek azotu 265
79. Pięciotlenek azotu 266
80. Kwas azotowy 267
81. Kwas nitrozylosiarkowy 271
82. Chlorek nitrozylu 271
83. Woda królewska 272
84. Bromek nitrozylu 273
85. Fosfor 273
86. Fosforowodór 275
87. Jodek fosfoniowy 277
88. Fosfam 279
89. Trójchlorek fosforu 280
90. Pięciochlorek fosforu 281
91. Tlenochlorek fosforu 283
92. Trójbromek fosforu 284
93. Pięciobromek fosforu 285
94. Tlenobromek fosforu 286
95. Dwujodek fosforu 286
96. Pięciosiarczek fosforu 287
97. Siedmiosiarczek czterofosforowy 288
98. Pięciotlenek fosforu 289
99. Kwas podfosforawy 291
100. Kwas fosforawy 292
101. Kwas metafosforowy 293
102. Kwas pirofosforowy 294
103. Kwas ortofosforowy 295
104. Kwasy wielofosforowe 297
105. Arsen 298
106. Arsenowodór 299
107. Trójchlorek arsenu 300
108. Trójbromek arsenu 301
109. Trójjodek arsenu 302
110. Trójtlenek arsenu 302
111. Pięciotlenek arsenu 304
112. Kwas ortoarsenowy 304
113. Dwusiarczek arsenu 305
114. Trójsiarczek arsenu 306
115. Antymon 306
116. Trójchlorek antymonu 308
117. Tlenochlorek antymonu 310
118. Trójbromek antymonu 310
119. Trójjodek antymonu 311

120. Trójfluorek antymonu 311
121. Pięciochlorek antymonu 312
122. Trójtlenek antymonu 312
123. Pięciotlenek antymonu 314
124. Trójsiarczek antymonu 314
125. Pięciosiarczek antymonu 316
126. Płyn Caille-Viel'a 317
127. Winian antymonylo-potasowy 317
128. Bizmut 318
129. Trójtlenek bizmutu 319
130. Uwodniony tlenek bizmutu 320
131. Pięciotlenek bizmutu 321
132. Trójchlorek bizmutu 322
133. Tlenochlorek bizmutu 323
134. Trójjodek bizmutu 324
135. Jodek bizmutawo-potasowy 324
136. Odczynnik Dragendorffa 325
137. Jodek bizmutawo-chininowy 325
138. Tlenojodek bizmutu 325
139. Azotan bizmutawy 326
140. Zasadowy azotan bizmutawy 327
141. Zasadowy węglan bizmutawy 327
142. Zasadowy salicylan bizmutawy 328
143. Zasadowy galusan bizmutawy 329
144. Bor 330
145. Trójtlenek boru 331
146. Kwas borowy 332
147. Trójchlorek boru 333
148. Trójbromek boru 334
149. Trójfluorek boru 335
150. Węgiel 337
151. Tlenek węgla 340
152. Dwutlenek węgla 343
153. Tlenochlorek węgla 346
154. Tlenobromek węgla 348
155. Dwusiarczek węgla 349
156. Tlenosiarczek węgla 350
157. Siarkochlorek węgla 351
158. Krzem 352
159. Dwutlenek krzemu 354
160. Kwasy krzemowe 355
161. Czterofluorek krzemu 358
162. Kwas fluorokrzemowodorowy 359
163. Czterochlorek krzemu 361
164. Sześciochlorek krzemu 363
165. Krzemochloroform 363
166. Czterobromek krzemu 364
167. Krzemobromoform 365
168. Lit 365
169. Wodorek litowy 369

170. Wodorek litowo-borowy 372
171. Wodorek litowo-glinowy 373
172. Wodorotlenek litowy 376
173. Chlorek litowy 377
174. Bromek litowy 379
175. Amidek litowy 380
176. Siarczan litowy 381
177. Węglan litowy 382
178. Sód 383
179. Wodorek sodowy 386
180. Wodorek sodowo-borowy 388
181. Dwutlenek sodowy 389
182. Wodorotlenek sodowy 390
183. Wapno sodowane 394
184. Azbest sodowany 394
185. Chlorek sodowy 395
186. Podchloryn sodowy 396
187. Chloryn sodowy 398
188. Chloran sodowy 399
189. Nadchloran sodowy 401
190. Bromek sodowy 402
191. Podbromin sodowy 403
192. Bromian sodowy 403
193. Jodek sodowy 404
194. Jodan sodowy 406
195. Paranadjodan trójsodowy 407
196. Metanadjodan sodowy 408
197. Fluorek sodowy 408
198. Wodorosiarczek sodowy 409
199. Siarczek sodowy 410
200. Dwusiarczek sodowy 412
201. Podsiarczyn sodowy 412
202. Dwusiarczyn sodowy 414
203. Siarczyn sodowy 415
204. Pirosiarczyn sodowy 416
205. Tiosiarczan sodowy 417
206. Dwutionian sodowy 418
207. Trójtionian sodowy 419
208. Czterotionian sodowy 419
209. Dwusiarczan sodowy 420
210. Siarczan sodowy 421
211. Nadsiarczan sodowy 422
212. Chlorosulfonian sodowy 422
213. Amidek sodowy 423
214. Azydek sodowy 426
215. Azotyn sodowy 428
216. Azotan sodowy 429
217. Podfosforyn sodowy 431
218. Metafosforany sodowe 432
219. Trójfosforan sodowy 433

220. Pirofosforan dwusodowy 434
221. Pirofosforan czterosodowy 434
222. Ortofosforan jednosodowy 436
223. Ortofosforan dwusodowy 437
224. Ortofosforan sodowo-amonowy 439
225. Ortofosforan trójsodowy 440
226. Ortoarsenian dwusodowy 440
227. Bizmutan sodowy 442
228. Fluoroboran sodowy 444
229. Czteroboran sodowy 444
230. Nadboran sodowy 445
231. Wodorowęglan sodowy 446
232. Węglan sodowy 447
233. Węglan sodowo-potasowy 449
234. Tiowęglan sodowy 449
235. Mrówczan sodowy 449
236. Octan sodowy 450
237. Szczawian sodowy 451
238. Winian sodowo-potasowy 452
239. Cytrynian trójsodowy 453
240. Cyjanek sodowy 454
241. Nitroprusydek sodowy 455
242. Fluorokrzemian sodowy 456
243. Krzemian sodowy 457
244. Potas 459
245. Wodorotlenek potasowy 460
246. Wapno potasowane 462
247. Chlorek potasowy 462
248. Podchloryn potasowy 464
249. Chloryn potasowy 464
250. Chloran potasowy 465
251. Nadchloran potasowy 468
252. Bromek potasowy 469
253. Bromian potasowy 472
254. Jodek potasowy 473
255. Jodan potasowy 475
256. Dwujodan potasowy 476
257. Metanadjodan potasowy 477
258. Fluorek potasowy 477
259. Wodorofluorek potasowy 478
260. Wodorosiarczek potasowy 478
261. Siarczek potasowy 479
262. Wątroba siarczana 480
263. Metadwusiarczyn potasowy 480
264. Dwusiarczan potasowy 481
265. Pirosiarczan potasowy 482
266. Siarczan potasowy 482
267. Nadsiarczan potasowy 483
268. Telluran potasowy 485
269. Azydek potasowy 486

270. Azotyn potasowy 487
271. Azotan potasowy 488
272. Ortofosforan jednopotasowy 489
273. Ortofosforan dwupotasowy 490
274. Ortofosforan trójpotasowy 491
275. Piroantymonian dwupotasowy 491
276. Fluoroboran potasowy 493
277. Dwuwęglan potasowy 493
278. Węglan potasowy 495
279. Nadwęglan potasowy 496
280. Tiowęglan potasowy 497
281. Cyjanek potasowy 497
282. Żelazocyjanek potasowy 498
283. Żelazicyjanek potasowy 499
284. Cyjanian potasowy 501
285. Siarkocyjanek potasowy 502
286. Octan potasowy 503
287. Szczawian jednopotasowy 504
288. Dwuszczawian jednopotasowy 505
289. Szczawian dwupotasowy 505
290. Winian jednopotasowy 506
291. Ftalan jednopotasowy 507
292. Krzemian potasowy 507
293. Wapń 509
294. Wodorek wapniowy 510
295. Tlenek wapniowy 511
296. Wodorotlenek wapniowy 512
297. Wapno barytowane 513
298. Chlorek wapniowy 513
299. Wapno chlorowane 515
300. Bromek wapniowy 516
301. Jodek wapniowy 517
302. Fluorek wapniowy 519
303. Siarczek wapniowy 519
304. Wodorosiarczek wapniowy 520
305. Siarczyn wapniowy 520
306. Dwusiarczyn wapniowy 521
307. Siarczan wapniowy 521
308. Amoniakalny chlorek wapniowy 522
309. Azotan wapniowy 522
310. Podfosforyn wapniowy 523
311. Ortofosforan trójwapniowy 524
312. Ortofosforan dwuwapniowy 525
313. Ortofosforan jednowapniowy 525
314. Ortoarsenian trójwapniowy 526
315. Węglan wapniowy 527
316. Octan wapniowy 527
317. Szczawian wapniowy 528
318. Wodorotlenek strontowy 529
319. Chlorek strontowy 530

320. Siarczek strontowy 532
321. Azotan strontowy 532
322. Węglan strontowy 533
323. Tlenek barowy 534
324. Dwutlenek baru 534
325. Wodorotlenek barowy 535
326. Chlorek barowy 537
327. Siarczek barowy 538
328. Siarczan barowy 539
329. Azotyn barowy 540
330. Azotan barowy 540
331. Węglan barowy 541
332. Octan barowy 542
333. Siarkocyjanek barowy 543
334. Magnez 543
335. Tlenek magnezowy 545
336. Wodorotlenek magnezowy 546
337. Dwutlenek magnezowy 547
338. Chlorek magnezowy 547
339. Nadchloran magnezowy 549
340. Azotan magnezowy 550
341. Ortofosforan magnezowy 550
342. Siarczan magnezowy 551
343. Zasadowy węglan magnezowy 552
344. Krzemiany magnezowe 554
345. Cynk 554
346. Tlenek cynkowy 557
347. Wodorotlenek cynkowy 558
348. Dwutlenek cynkowy 558
349. Chlorek cynkowy 559
350. Chlorek cynkowy z amoniakiem 561
351. Jodek cynkowy 561
352. Azotan cynkowy 562
353. Ortofosforan cynkowy 563
354. Siarczan cynkowy 563
355. Zasadowy węglan cynkowy 564
356. Octan cynkowy 565
357. Cyjanek cynkowy 566
358. Kadm 566
359. Chlorek kadmowy 567
360. Jodek kadmowy 567
361. Siarczek kadmowy 568
362. Siarczan kadmowy 569
363. Węglan kadmowy 569
364. Glin 570
365. Tlenek glinowy 572
366. Chlorek glinowy 578
367. Bromek glinowy 580
368. Azotan glinowy 581
369. Siarczan glinowy 581

370. Siarczan glinowo-potasowy 582
371. Siarczan glinowo-sodowy 583
372. Siarczan glinowo-amonowy 584
373. Krzemiany glinowe 584
374. Żelazo 585
375. Magnetyt 587
376. Tlenek żelazowy 587
377. Chlorek żelazawy 588
378. Chlorek żelazowy 589
379. Siarczek żelazawy 591
380. Siarczan żelazawy 592
381. Siarczan żelazawo-amonowy 593
382. Siarczan żelazowy 595
383. Siarczan żelazowo-amonowy 596
384. Azotan żelazowy 597
385. Octan żelazowy 598
386. Szczawian żelazawy 599
387. Cytrynian żelazowo-amonowy 599
388. Mleczan żelazawy 600
389. Żelazocyjanek żelazowy 600
390. Dializowany roztwór hydroksychlorku żelazowego 601
391. Nikiel 601
392. Tlenek niklawy 605
393. Trójtlenek niklu 606
394. Chlorek niklawy 607
395. Azotan niklawy 608
396. Siarczan niklawy 609
397. Siarczan niklawo-amonowy 610
398. Węglan niklawy 611
399. Mrówczan niklawy 611
400. Cyjanek niklawy 612
401. Kobalt 612
402. Chlorek kobaltawy 613
403. Azotynokobaltan sodowy 614
404. Azotan kobaltawy 615
405. Siarczan kobaltawy 616
406. Węglan kobaltawy 617
407. Octan kobaltawy 617
408. Tlenek manganawy 617
409. Wodorotlenek manganawy 618
410. Dwutlenek manganu 618
411. Hopkalit 620
412. Chlorek manganawy 620
413. Siarczek manganawy 621
414. Siarczan manganawy 622
415. Boran manganawy 623
416. Węglan manganawy 623
417. Octan manganawy 624
418. Siarczan manganowy 624
419. Nadmanganian potasowy 626

420. Chrom 628
421. Tlenek chromowy 629
422. Wodorotlenek chromowy 629
423. Trójtlenek chromu 630
424. Chromian amonowy 631
425. Dwuchromian amonowy 631
426. Dwuchromian sodowy 632
427. Chromian potasowy 633
428. Dwuchromian potasowy 634
429. Chlorek chromylu 635
430. Chlorek chromawy 636
431. Octan chromawy 638
432. Chlorek chromowy 639
433. Siarczan chromowo-potasowy 641
434. Sól Reineckego 642
435. Ołów 643
436. Tlenek ołowiawy 645
437. Wodorotlenek ołowiawy 645
438. Minia 646
439. Dwutlenek ołowiu 647
440. Chlorek ołowiawy 648
441. Jodek ołowiawy 648
442. Azydek ołowiawy 648
443. Azotan ołowiawy 649
444. Węglan ołowiawy 650
445. Siarkocyjanek ołowiawy 651
446. Octan ołowiawy 651
447. Czterooctan ołowiu 653
448. Chromian ołowiawy 654
449. Cyna 655
450. Dwutlenek cyny 656
451. Chlorek cynawy 657
452. Chlorek cynowy 659
453. Chlorek cynowo-amonowy 660
454. Jodek cynowy 660
455. Siarczek cynowy 661
456. Rtęć 661
457. Tlenek rtęciowy 664
458. Chlorek rtęciawy 665
459. Chlorek rtęciowy 666
460. Bromek rtęciowy 668
461. Jodek rtęciawy 668
462. Jodek rtęciowy 669
463. Jodek rtęciowo-potasowy 670
464. Amidochlorek rtęciowy 671
465. Azotan rtęciawy 671
466. Azotan rtęciowy 672
467. Odczynnik Millona 673
468. Siarczek rtęciowy 673
469. Siarczan rtęciawy 674

470. Siarczan rtęciowy 675
471. Cyjanek rtęciowy 675
472. Oksycyjanek rtęciowy 677
473. Octan rtęciowy 677
474. Miedź 678
475. Tlenek miedziawy 680
476. Tlenek miedziowy 681
477. Wodorotlenek miedziowy 682
478. Chlorek miedziawy 684
479. Chlorek miedziowy 685
480. Bromek miedziawy 686
481. Jodek miedziawy 687
482. Siarczan miedziowy 687
483. Azotan miedziowy 689
484. Arsenin miedziowy 689
485. Arsenin i octan miedziowy 690
486. Zasadowy węglan miedziowy 691
487. Cyjanek miedziawy 692
488. Siarkocyjanek miedziawy 692
489. Octan miedziowy 693
490. Zasadowy octan miedziowy 694
491. Chromin miedziowy 694
492. Srebro 695
493. Tlenek srebra 697
494. Dwutlenek srebra 698
495. Chlorek srebra 699
496. Bromek srebra 699
497. Jodek srebra 699
498. Fluorek srebra 700
499. Siarczan srebra 700
500. Azotyn srebra 701
501. Azotan srebra 701
502. Węglan srebra 703
503. Cyjanek srebra 703
504. Cyjanian srebra 704
505. Octan srebra 704
506. Mleczan srebra 704
507. Złoto 705
508. Chlorek złotowy 706
509. Chlorek złotowo-sodowy 707
510. Bromek złotowo-potasowy 708
511. Cyjanek złotowo-potasowy 708
512. Tiosiarczan złotawo-sodowy 708
513. Purpura złotowa 709
514. Platyna 709
515. Tlenek platynowy 711
516. Chlorek platynowy 712
517. Platynochlorek sodowy 714
518. Platynochlorek potasowy 715
519. Platynochlorek amonowy 715

520. Pallad 715
521. Tlenek palladawy 719
522. Chlorek palladawy 719
523. Czterotlenek osmu 720
524. Dwutlenek tytanu 721
525. Trójchlorek tytanu 721
526. Siarczan tytanawy 723
527. Chlorek tytanowy 724
528. Dwutlenek cyrkonu 725
529. Chlorek cyrkonowy 726
530. Siarczan talawy 726
531. Węglan talawy 727
532. Octan talawy 728
533. Pięciotlenek wanadu 728
534. Metawanadynian amonowy 729
535. Ortowanadynian sodowy 731
536. Trójtlenek molibdenu 731
537. Molibdenian amonowy 733
538. Paramolibdenian sodowy 734
539. Dwusiarczek molibdenu 734
540. Kwas fosforomolibdenowy 735
541. Kwas krzemomolibdenowy 737
542. Trójtlenek wolframu 738
543. Wolframian amonowy 740
544. Wolframian sodowy 740
545. Kwas fosforowolframowy 741
546. Kwas molibdeno-fosforowolframowy 743
547. Kwas krzemowolframowy 743
548. Dwutlenek ceru 744
549. Siarczan cerawy 746
550. Siarczan cerowy 747
551. Szczawian cerawy 747
552. Dwutlenek toru 748
553. Azotan torowy 749
554. Azotan uranylowy 750
555. Octan uranylowy 752
556. Uranian amonowy 753

TABLICE

I. Gęstości roztworów wodnych metanolu 757
II. Gęstości roztworów wodnych etanolu 758
III. Gęstości stężonych roztworów wodnych etanolu 759
IV. Gęstości roztworów wodnych acetonu 759
V. Gęstości roztworów wodnych kwasu mrówkowego 760
VI. Gęstości roztworów wodnych kwasu octowego 761

UZUPEŁNIENIA

Analiza na zanieczyszczenia 765
Uwagi ogólne dotyczące aparatury laboratoryjnej 775

CZĘŚĆ OGÓLNA

CZYNNOŚCI LABORATORYJNE I APARATURA CHEMICZNA

PROSZKOWANIE

Związki chemiczne tym łatwiej reagują z sobą, im bardziej są rozdrobnione. Przed wykonaniem reakcji chemicznej należy więc substancje stałe możliwie dokładnie sproszkować.

W pracowni do tego celu służą moździerze. Najczęściej używane są moździerze porcelanowe, o powierzchni rozcierającej z niepolewanej porcelany; substancje rozcieramy w nich tłuczkami porcelanowymi. Po sproszkowaniu wyskrobujemy otrzymany proszek szpatelkami lub łyżkami ze stali kwasoodpornej, niklu lub porcelany. Możemy również posługiwać się kartkami z celuloidu lub z innych mas plastycznych.

Rzadziej używane są moździerze szklane, o powierzchni rozcierającej z matowego szkła. Stosuje się także, do proszkowania małych próbek substancji, moździerzyki z agatu.

Bardziej twarde substancje rozcieramy w moździerzach metalowych, z twardej stali lub żeliwa, a także z innych twardych stopów metalicznych.

Większe ilości substancji o dużej twardości proszkujemy w młynkach i rozdrabniarkach o napędzie mechanicznym.

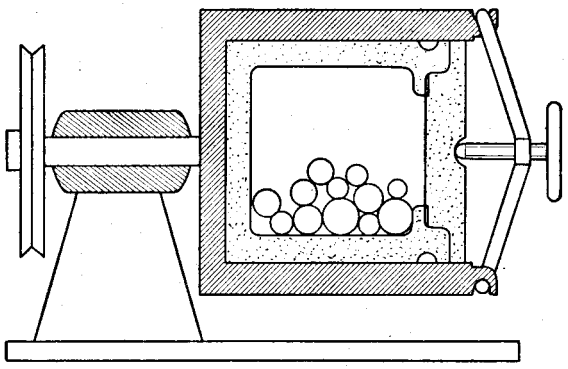
Do rozgniatania dużych kawałków używane są łamacze szczękowe. Składają się one z dwóch płyt — szczęk — z twardej stali. Jedna szczęka jest nieruchoma; druga — ruchoma, umocowana u góry lub u dołu, połączona jest korbowodem z mimośrodem poruszanym przez silnik elektryczny. Szczęka ta rytmicznie zbliża się do szczęki nieruchomej i oddala od niej, wskutek czego znajdujące się między szczękami bryły substancji ulegają zgniataniu. Surowiec rozdrobniony w łamaczu szczękowym na kawałki jest potem proszkowany w młynkach.

Najczęściej używa się młynków prętowych lub prętowo-nożowych. W zamkniętym cylindrze obraca się szybko tarcza, na której są umocowane pręty lub kliny stalowe. Surowiec wsypuje się przez otwór u góry młynka. U dołu znajduje się otwór z rusztem z perforowanej blachy stalowej, przez który wysypuje się z młynka proszek. Na otwór zakłada się szczelny worek flanelowy lub podstawia jakieś naczynie do gromadzenia sproszkowanego surowca. Wadą tych młynków jest silne rozpylanie wytwarzanego proszku.

W mniejszym stopniu rozpylają młynki stożkowe zbudowane na zasadzie młynka do kawy. Składają się one z pożłobkowanego stożka z twardej stali, obracanego wewnątrz drugiego, karbowanego, nieruchomego stożka również

ze stali. Przestrzeń między stożkami może być dowolnie regulowana. Od góry wsypuje się rozdrobnioną substancję, którą rozciera się na proszek między powierzchniami obu stożków i usuwa z młynka od dołu. Młynki te poruszane są przez szybkoobrotowe motory elektryczne.

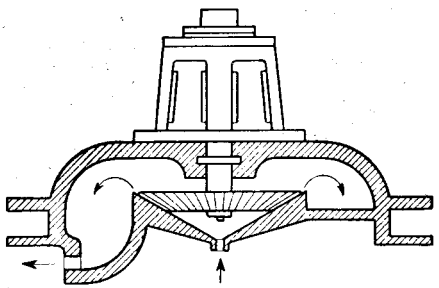
Wolniej mielą młynki tarczowe. W zamkniętej przestrzeni znajdują się dwie tarcze z twardej stali, pokryte rowkami. Jedna tarcza obraca się, druga jest nieruchoma, odległość między tarczami można dowolnie regulować, dzięki czemu można otrzymać proszek mniej lub bardziej subtelny. Surowiec do sproszkowania, wsypywany od góry, dostaje się między mielące powierzchnie tarcz przez otwór znajdujący się w środku jednej tarczy. Zmielony proszek wydostaje się z obwodu tarcz i wysypuje się przez otwór u dołu młynka.



Rys. 1. Młynek kulowy

Rzadziej używamy młynków walcowych, w których surowiec ulega gnieceniu i rozcieraniu między dwoma obracającymi się walcami z twardej stali.

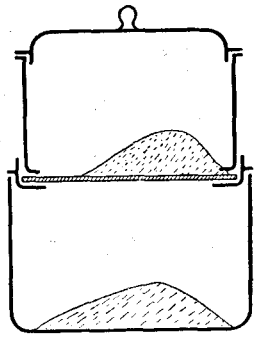
Często używane są młynki kulowe. Składają się one z zamykanego walca porcelanowego, wewnątrz którego znajdują się kule z niepolewanej porcelany. Walec, szczelnie zamknięty pokrywą porcelanową, często z uszczelką kauczukową, wolno obraca się na swej osi (10—30 obrotów na minutę). Podczas obrotów walca kule ocierają się o siebie i mielą znajdujący się między nimi surowiec. Po skończonym mieleniu młynek otwiera się i oddziela kule od zmielonego proszku. Młynki te są również poruszane wolnobieżnymi motorami elektrycznymi.



Rys. 2. Młynek koloidalny

Bardzo subtelne proszki otrzymujemy w młynkach koloidalnych. Powierzchnia rozcierająca młynków składa się z dwóch stożkowych płaskich tarcz stalowych: jednej — nieruchomej, drugiej — szybko obracającej się. Odległość między obu tarczami, wynosząca 0,05—0,01 mm, regulowana jest za pomocą śruby mikrometrycznej. Od dołu między tarcze powoli wlewa się zawiesinę w płynie proszku przeznaczonego do zmielenia. Proszek ulega subtelnemu zmieleniu między tarczami i wraz z płynem wycieka od góry młynka.

Zmielone substancje przesiewamy przez sita, aby rozdzielić cząstki o różnej wielkości. Sita wykonane są bądź z siatki, bądź z blach perforowanych. Najczęściej używane są sita z siatki lub blachy z mosiądzu, brązu fosforowego lub stali kwasoodpornej; rzadko używane są sita z włosia. Niekiedy, do bardzo subtelnych proszków używane są sita z gazy jedwabnej. Do celów laboratoryjnych najlepiej nadają się sita w postaci dwóch dopasowanych puszek, wkładanych jedna w drugą i szczelnie zamkniętych pokrywką. Dno górnej puszki stanowi siatka. Do górnej puszki wsypujemy zmielony proszek, zamykamy ją pokrywką i wstrząsamy. Do puszki dolnej przechodzi przesiany proszek, w górnej pozostają części większe, nie przechodzące przez oczka sita.



Rys. 3. Sito

Miarą sit jest wielkość ich oczek lub ilość oczek przypadająca na 1 cm² ich powierzchni.

W krajach anglosaskich (USA, Wielka Brytania) numer sita wskazuje ilość nitek przypadającą na jeden cal siatki (2,54 cm). W Belgii, Holandii i krajach skandynawskich numer sita wskazuje ilość nitek na 1 cm. Inne kraje mają specjalne numeracje.

Rzadko przesiewa się proszki przecierając je przez sita szpaltami lub specjalnymi szczotkami, zwykle wstrząsa się sita ręcznie lub mechanicznie — na trzęsawkach.

Najczęściej stosowane są trzęsawki o ruchu wahadłowym w płaszczyźnie poziomej. Są to pudła, w których umieszczamy wstrząsane przedmioty, bądź

Normy sit ZSRR (GOST 3584—50)

Siatka druciana o oczkach kwadratowych

Wymiar oczek mm	Ilość oczek na 1 cm²	Wymiar oczek mm	Ilość oczek na 1 cm²
5	2,3— 2,7	0,42	194— 244
4	3,2— 4,0	0,355	250— 325
3,3	4,4— 5,8	0,3	372— 476
2,8	6,2— 7,8	0,25	540— 660
2,3	8,4— 11,0	0,21	735— 920
2,0	11,0— 13,8	0,18	990— 1 190
1,7	14,4— 19,4	0,15	1 370— 1 760
1,4	20 — 26	0,125	1 980— 2 400
1,2	28 — 35	0,105	2 640— 3 270
1,0	40 — 48	0,085	4 070— 5 100
0,85	50 — 64	0,075	5 500— 6 970
0,7	76 — 90	0,063	7 200— 9 400
0,6	100 —124	0,053	10 200—12 900
0,5	140 —177	0,042	16 900—19 300

Normy sit USA

Siatka druciana o oczkach kwadratowych

Numer	Otwór oczka mm	Średnica drutu mm	Numer	Otwór oczka mm	Średnica drutu mm
2	9,52	2,11—2,59	50	0,297	0,170—0,253
4	4,76	1,14—1,68	60	0,250	0,149—0,220
8	2,38	0,74—1,10	70	0,210	0,130—0,187
10	2,00	0,68—1,00	80	0,177	0,114—0,154
20	0,84	0,38—0,55	100	0,149	0,096—0,125
30	0,59	0,29—0,42	120	0,125	0,079—0,103
40	0,42	0,23—0,33	200	0,074	0,045—0,061

Normy sit niemieckie

Numer	Otwór oczka mm
1	4
2	3
3	2
4	0,75
5	0,3
6	0,15

Normy sit szwajcarskie

Numer	Ilość nitek w 1 cm	Średnica drutu mm	Średnica oczka mm
0			9
I			5
II			3
III			1,5
IV	15	0,2	
IVa	20	0,18	
V	27	0,15	
VI	37—40	0,08	
VII	50—51	0,05	

zawieszone na sprężynach lub prętach metalowych, bądź zaopatrzone w kółka lub rolki poruszające się na szynach metalowych. Pudła te połączone są za pomocą korbowodu z mimośrodem poruszanym przez motor elektryczny.

Rzadziej używane są trzęsawki pionowe, wykonujące ruchy wahadłowe w płaszczyźnie pionowej.

Do przesiewania stosowane są również wibratory. Składają się z motoru, na osi którego znajduje się osadzony ekscentrycznie stożkowy wał, obracający się w łożysku umocowanym w podstawce, w której umieszczamy sita. Obroty silnika powodują wibrację podstawki i wstrząsanie proszku znajdującego się na sicie. Używane są wibratory wiszące, z motorem znajdującym się nad podstawką do sit, i wibratory stojące, w których podstawka ta znajduje się nad silnikiem.

Często do reakcji chemicznych używamy kilku substancji sproszkowanych, które muszą być dokładnie ze sobą zmieszane. Niewielkie ilości proszków mieszamy w moździerzu porcelanowym tłuczkiem, łyżką lub szpatlą. Można też wstrząsać proszki przez parę minut w zamkniętym słoiku lub pudełku.

Większe ilości sproszkowanych substancji mieszamy w sześciennych pudłach obracanych ręcznie lub mechanicznie (przy czym osią obrotów powinna być jedna z przekątnych).

NACZYNIA DO REAKCJI CHEMICZNYCH

Do prowadzenia reakcji chemicznych stosujemy naczynia z różnych tworzyw, starając się dobrać materiał odporny na działanie reagujących substancji.

W pracowniach używamy najczęściej naczyń szklanych. Szkła laboratoryjne są na ogół bardzo odporne na działanie kwasów, mniej odporne na działanie zasad, które rozpuszczają je w wyższych temperaturach. Szkła są materiałem o dużej twardości, dużej odporności na ucisk i rozerwanie, ale są mało odporne na wstrząsy i zginanie.

W sprzedaży znajdują się różne gatunki szkła, różniące się składem chemicznym i własnościami fizycznymi.

Do wyrobu aparatury chemicznej najczęściej używane jest u nas szkło naczyniowe 20 (szkło jenajskie z czarnym paskiem, szkło polskie P. W. O.). Jest ono odporne na kwasy i zasady; wadą jego jest względnie duży współczynnik rozszerzalności termicznej, powodujący łatwe pękanie naczyń nagle ogrzanych lub ochłodzonych. Dlatego też naczynia z tego szkła nie mogą mieć zbyt grubych ścian, łatwo więc ulegają stłuczeniu.

Szkła zawierające dużo krzemionki i trójtlenku boru wyróżniają się małym współczynnikiem rozszerzalności i dużą odpornością na wstrząsy, są jednak bardziej wrażliwe na działanie zasad i kwasów. Przepuszczają względnie łatwo promienie nadfioletowe. Naczynia z nich wykonane mogą mieć grubsze ścianki, niełatwo więc ulegają stłuczeniu. Do takich szkieł należą gatunki: Pyrex, Duran, Rasotherm.

Na termometry do mierzenia wysokich temperatur i na rury do spalań używane jest szkło trudno topliwe specjalne — Supremax.

Zwykłe łatwo topliwe szkło sodowe używane jest do wyrobu naczyń i aparatów, które nie podlegają dużym i szybkim zmianom temperatury (słoje, butelki, płyty szklane, dzwony, eksykatory i in.). Ze szkła tego są też wyrabiane rurki i pręty szklane.

Do wyrobu niektórych aparatów szklanych używane jest również szkło potasowe, trudniej topliwe niż sodowe.

Szkło ołowiowe łatwo topliwe wykazuje dużą łatwość stapiania się z różnymi innymi gatunkami szkla, używane jest więc niekiedy do stapiania różnych szkieł ze sobą. Szkło to ciemnieje w płomieniu redukującym, należy więc ogrzewać i stapiać je w płomieniu utleniającym. Do wyrobu aparatów jest rzadko używane.

Ze szkła Jena 20, Duran, Rasotherm, Pyrex wyrabiane są naczynia do prowadzenia różnych operacji chemicznych, a mianowicie: różne kolby z dnem okrągłym (z szyjkami krótkimi i długimi, z szyjkami wąskimi i szerokimi, z krawędzią wywiniętą lub płaską, wzmocnioną, szlifowaną), kolby z dnem płaskim, kolby stożkowe z wąską i szeroką szyjką, flaszki różnych postaci (i z różnymi szyjkami, bez szlifu i z doszlifowanym korkiem), a także gruszko-

wate flaszki do ogrzewania pod ciśnieniem (z dnem okrągłym lub płaskim, z grubego szkła, wytrzymującego ciśnienie). Flaszki ciśnieniowe mają niekiedy porcelanowe zamknięcie uszczelnione kauczukiem, jak w butelkach do wód mineralnych, częściej krawędź ich szyjki jest gładko oszlifowana. Flaszki te zamykane są okrągłymi płytkami z matowego szkła wraz z metalowymi zaciskami, przyciskającymi te płytki do szyjki flaszki.

Skład chemiczny różnych gatunków szkła

Szkło	% SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	BaO	Al_2O_3	FeO_3	PbO	MnO
Jena 20	74,5	7,8	7,0	0,4	1,0		3,5	5,7	0,1		
Duran	76,1	16,0	5,4	0,6	0,2			1,7			
Pyrex	80,5	12,8	4,4	0,1	0,1			2,0	0,1		
Szkło sodowe	68,7		12,9	8,5	6,2			3,3	0,2		
Szkło 59 III	72,0	12	11,0					5,0			
Supremax	56,9	8,9	0,6		4,8	8,7		20,1	0,2		
Turyngijskie	69,56		15,95	3,65	7,39			2,44			0,56
Czeskie	78,3		1,4	13,3	6,8						
Butelkowe białe	72,07		18,43		8,96			0,54			
Taflowe	71,03		10,76		15,65			0,15			
Ołowiowe	67,7			9,9				1,4		21,0	

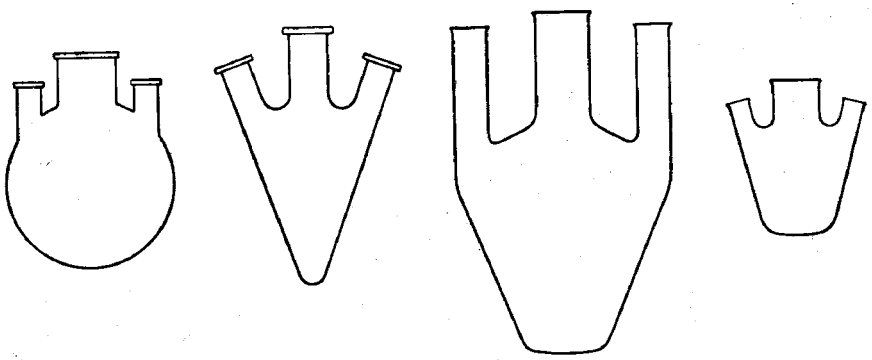
Własności fizyczne szkieł

Szkło	Gęstość	Współczynnik rozszerzalności $cm \cdot stop.^{-1}$	Temperatura mięknięcia ok. °C
Jena 20	2,418	$4,8 \cdot 10^{-6}$	570
Duran	2,275	$3,6 \cdot 10^{-6}$	540
Pyrex	2,25	$3,2 \cdot 10^{-6}$	600
Supremax			800
Szkło sodowe	2,4—2,6	$10,7 \cdot 10^{-6}$	500—460
Szkło ołowiowe	3,0—3,8	$7,3 \cdot 10^{-6}$	460—530
Kwarc topiony	2,7	$0,546 \cdot 10^{-6}$	1400

Często do reakcji chemicznych używamy kolb okrągłodennych o krótkich szyjkach, których może być więcej niż jedna (dwie, trzy, a nawet pięć). Szyjki służą do montowania mieszadeł, wkraplaczy, chłodnic, termometrów itd. Podobną rolę spełniają zwykłe okrągłodenne kolby z krótką szyjką, zamknięte korkiem z nasadkami kandelabrowymi o trzech lub pięciu ramionach.

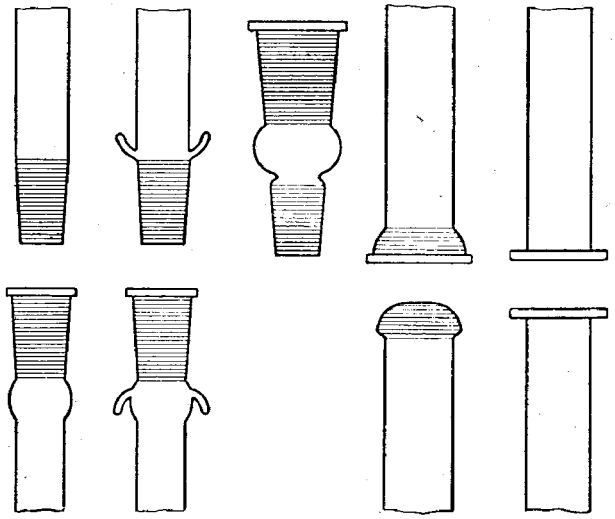
Obecnie szeroko są stosowane kolby ze szlifami szklanymi, pozwalającymi na łączenie aparatury chemicznej bez korków. Jest to szczególnie ważne w preparatyce nieorganicznej, gdzie większość lotnych związków chemicznych niszczy korki zwykłe i kauczukowe. W większych aparatach stosowane są szlify półkuliste, pozwalające na bardziej elastyczne łączenie z sobą elementów

aparaturowych. Najczęściej używane są zwykłe szlify stożkowe, przede wszystkim szlify znormalizowane, pozwalające na szybkie łączenie z sobą różnych elementów aparaturowych.



Rys. 4. Kolby z trzema szyjkami

Szlify te wykonujemy na specjalnych szlifierkach, używając do ich wyrobu wypukłych lub wklęsłych stożkowych form ze stali, o znormalizowanych wymiarach. Najpierw podgrzewamy końcówki aparatów w płomieniu dmuchawki,



Rys. 5. Szlify szklane

potem, gdy zmiękną, nadajemy im za pomocą stożków węglowych (z węgla retortowego lub drzewnego) odpowiednią postać.

Po ochłodzeniu końcówki szlifujemy w formach stalowych, używając proszków karborundowych o różnej wielkości ziarna i zwilżając je wodą, gliceryną lub specjalnymi płynami do szlifowania szkła. Szlify ostatecznie wygładzamy ręcznie, używając bardzo subtelnego proszku z karborundu, szmerglu lub pumeksu.

Do prowadzenia reakcji chemicznych używane są też większe reaktory ze szkła Duran lub Pyrex. Są to cylindryczne grube naczynia ze szlifowanym brzegiem, zamykane doszlifowaną szklaną pokrywą, w której znajduje się zwykle pięć otworów zaopatrzonych w szyjki ze znormalizowanymi szlifami. Otwory te służą do montowania: mieszadła, wkraplacza, termometru, chłodnicy itd. Reaktory ogrzewmay na łaźniach.

Szlify znormalizowane

Oznaczenia szlifu			Wymiary szlifu		
				średnice	
niemieckie	angielskie	amerykańskie	długość mm	dolna mm	górna mm
5/20	A 5	5/20	20	3	5
7,5/25	A 7	7/25	25	5	7,5
10/30	A 10	10/30	30	7	10
		12/30	30	9	12
12,5/32,5	A 12		32,5	9,25	12,5
14,5/35	A 14	14/35	35	11	14,5
	A 16		35	12,6	16
18,8/38	A 19	19/38	38	15	18,8
24/40	A 24	24/40	40	20	24
29,2/42	A 29	29/42	42	25	29,2
34,5/45	A 34	34/45	45	30	34,5
	A 40	40/50	50	35	40
45/50	A 45	45/50	50	40	45
	A 50	50/50	50	45	50
55/50	A 55	55/50	50	50	55
	A 60	60/50	50	55	60
70/60	A 70	71/60	60	64	70
85/70	A 85		70	78	85
100/80			80	92	100

Wiele reakcji chemicznych można wykonać w zlewkach szklanych różnego formatu. Do reakcji na zimno mogą służyć grubościenne zlewki i słoje ze zwykłego szkła sodowego.

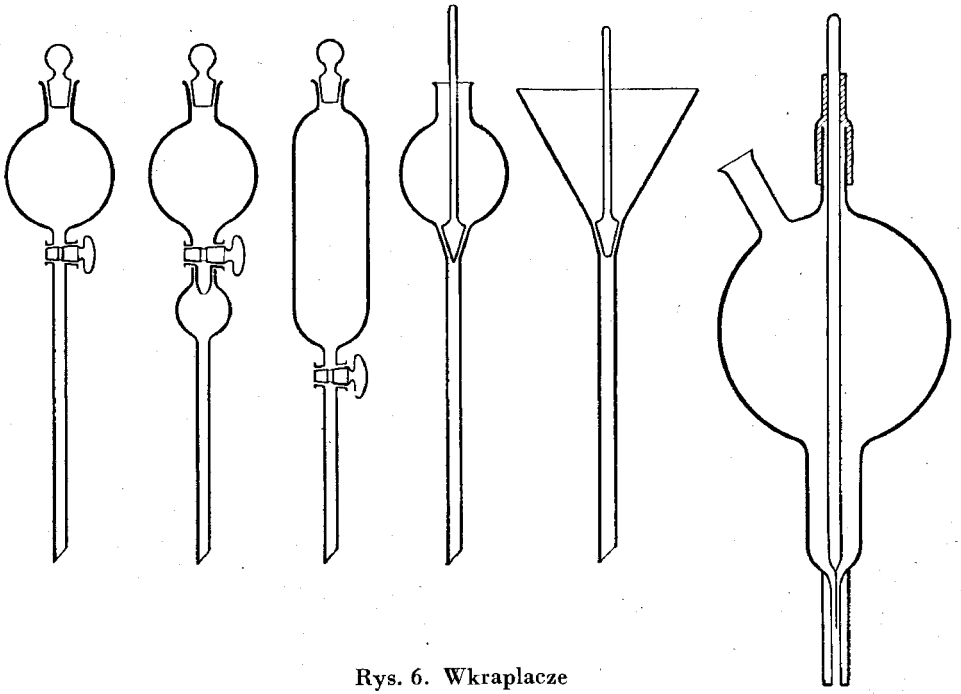
Do wkraplania płynów podczas reakcji służą wkraplacze (rozdzielacze), z kurkami szklanymi i długą rurką.

Niektóre reakcje prowadzi się w rurach — ze szkła trudno topliwego — zwykłych rurach reakcyjnych lub grubościennych, wytrzymałych na ciśnienie. Do wykonywania reakcji chemicznych na małą skalę służą probówki.

Ze szkła sodowego wyrabiane są również rurki szklane (do połączeń) oraz pręty na mieszadła i do przetykania rur podczas reakcji.

Cienkie rury szklane tniemy w ten sposób, że nacinamy rysę pilnikiem z twardej stali lub z mas karborundowych i w miejscu nacięcia rozrywamy rurkę. Rury o większym przekroju oraz butelki tniemy termicznie. Nacinamy

je pilnikiem i w miejscu nacięcia nakładamy pętlę z dość grubego drutu oporowego (nichrom, kantal) rozżarzonego prądem elektrycznym, którego natężenie regulujemy włączoną w obwód opornicą. Grube rury szklane równo pękają w ogrzanym miejscu. Jeżeli rury ze szkła trudno topliwego nie pękają, powodujemy ich pęknięcie przykładając do ogrzanych miejsc kawałki bibuły zwilżonej wodą. Zamiast pętli z rozżarzonego drutu można też przykładać do naciętej rury gruby rozżarzony zgięty drut żelazny lub nagrzać nacięte miejsce wąskim płomieniem dmuchawki.



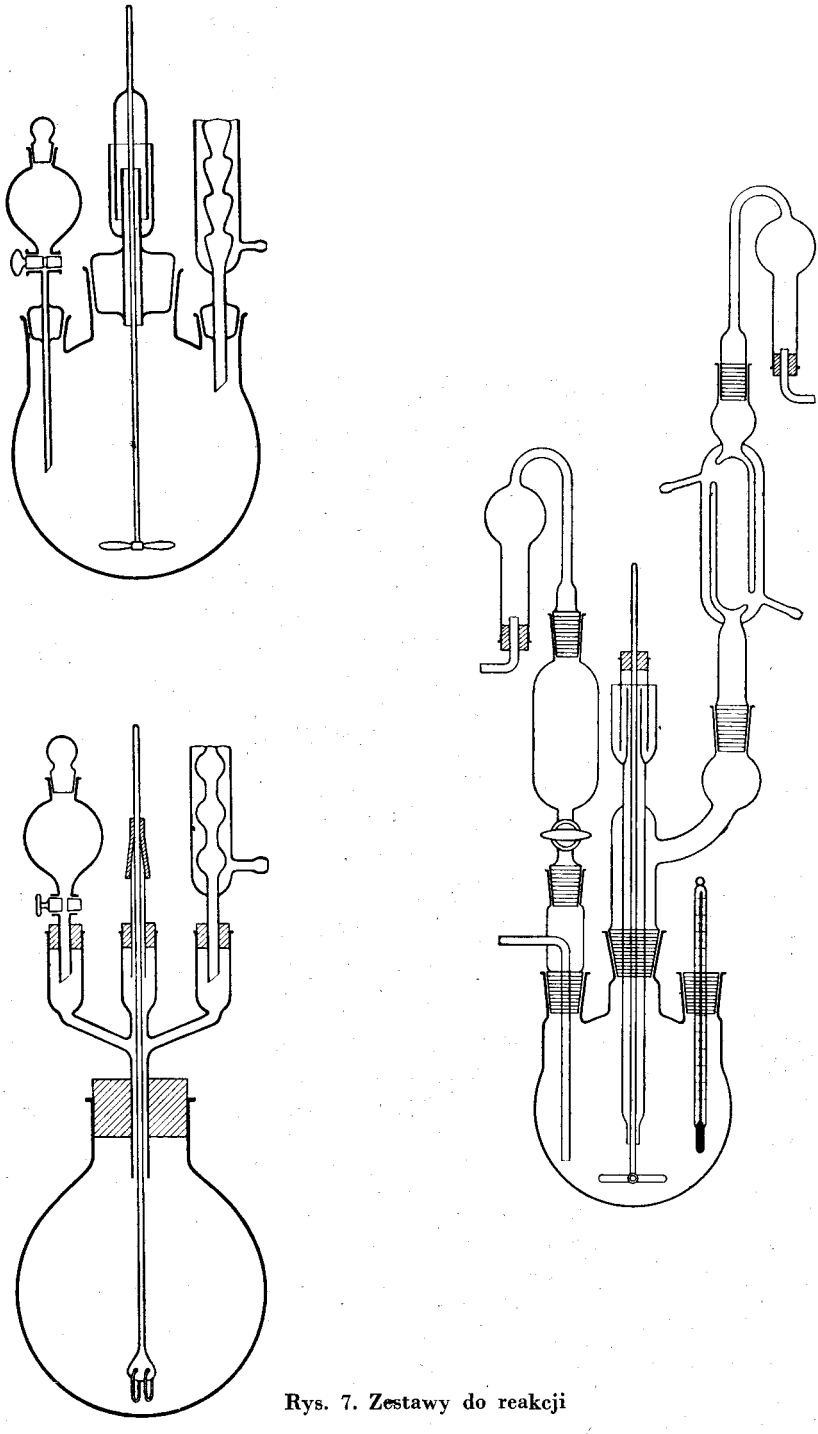
Rys. 6. Wkraplacze

Nierówne końce rur możemy wyrównywać szlifując je na obracającej się tarczy piaskowcowej lub karborundowej, możemy je też wyrównać, energicznie i szybko uderzając i pocierając nimi o siatkę stalową lub żelazną. Końce rury używane do połączeń powinny być obtopione lub oszlifowane na piaskowcu, aby nie przecinały węży lub korków używanych do połączeń.

Poszczególne części aparatury szklanej łączymy najczęściej za pomocą korków i elastycznych węży.

Do połączeń używamy zwykłych korków w dobrym gatunku, nie mających większych porów. Korki te pod działaniem większości lotnych związków nieorganicznych szybko ulegają zniszczeniu. Nasycenie ich parafiną lub woskami czyni je odporniejszymi na działanie czynników chemicznych.

Częściej do połączeń używane są korki kauczukowe, wrażliwe jednak na wyższe temperatury (powyżej 140°), w których miękną i topią się; korki kau-



Rys. 7. Zestawy do reakcji

czukowe łatwo pęczniejąc i ulegają zniszczeniu pod wpływem wielu związków organicznych, np. chloroformu. Na odczynniki te odporniejsze są korki z mas plastycznych (igelitu), odporne również na działanie kwasów, bromu i chloru.

Korki odporne na działanie kwasów, bromu i chloru robimy z mieszaniny azbestu i szkła wodnego, uszczelniając je szkłem wodnym, lub z mieszaniny glejty z gliceryną.

W celu zmiękczenia korki ugniatamy w ugniataczach.

W korkach wiercimy otwory, do umocowania rurek, za pomocą dziurkaczy wykonanych z zaostrzonych cienkościennych, o różnej średnicy, rurek stalowych (najlepiej ze stali nierdzewnej) lub mosiężnych.

Otwory robimy ręcznie albo za pomocą specjalnych maszynek do borowania. Przed użyciem ostrzymy dziurkacze specjalnym nożem. Do wiercenia otworów w kauczuku i innych masach plastycznych używamy dziurkaczy zwilżonych 20—30%-owym roztworem wodorotlenku sodowego, aby łatwo ślizgały się w plastyku. W korkach kauczukowych i korkach z plastyku umieszczamy rurki po zwilżeniu ich gliceryną.

Do łączenia rurek szklanych najczęściej używane są rurki kauczukowe. Impregowanie ich wazeliną, parafiną lub woskami zmniejsza ich przenikliwość dla gazów. Miejsca połączeń uszczelniamy kitami (Kroeniga, Kotinskiego) lub roztworami niewulkanizowanego kauczuku w chloroformie lub benzenie.

Rurki z plastyków (polietylenowe, igelitowe) są bardziej odporne na działanie żrących par i gazów, są jednak mniej elastyczne. Zakładamy je na rurki szklane po zmiękczeniu w gorącej wodzie.

Do wykonywania niektórych reakcji chemicznych używane są naczynia z topionego kwarcu. Kwarc ma wszystkie zalety i wady szkła. Jest odporny na działanie kwasów, wrażliwy zaś na działanie zasad w wyższych temperaturach. Ma nieduży współczynnik rozszerzalności cieplnej; naczynia kwarcowe nie pękają w ogniu. Przezroczysty kwarc jest bardzo przenikliwy dla promieni nadfioletowych, co jest rzeczą ważną w reakcjach fotochemicznych. Wysoka cena naczyń kwarcowych powoduje, że nie mogą one znaleźć szerokiego zastosowania i zwykle używane są tylko do syntez na małą skalę (kolby, zlewki i rury reakcyjne). Kwarc topi się dopiero w płomieniu dmuchawki tleno-wodorowej i w płomieniu tym może być obrabiany, jak szkło. W handlu znajdują się dość drogie aparaty z kwarcu przezroczystego (vitrosil) i tańsze nieco z kwarcu nieprzezroczystego.

Dobrym tworzywem na aparaty chemiczne jest ogniotrwała porcelana. Naczynia porcelanowe są odporniejsze od szklanych na wstrząsy i uderzenia i mają mniejszy współczynnik rozszerzalności termicznej. Możemy je ogrzewać nawet do 1200°. Polewa naczyń porcelanowych jest odporniejsza od szkła na działanie związków chemicznych. Jednak gorące stężone roztwory alkaliów nagryzają polewę. Wadą porcelany jest trudność obróbki i niemożność stapiania jej jak szkla.

W handlu znajdują się zlewki i słoje porcelanowe, reaktory z doszlifowanymi pokrywami z otworami i szyjkami do montowania w nich mieszadeł, chłodnic, wkraplaczy i termometrów.

Z porcelany wyrabia się również rury, kolby i retorty. Wadą porcelany jest nieprzezroczystość, uniemożliwiająca obserwowanie reakcji.

Do reakcji nie wymagających ogrzewania używane są niekiedy naczynia kamionkowe: najczęściej słoje i garnki kamionkowe. Naczynia te łatwo pękają po ogrzaniu.

Do reakcji w wysokich temperaturach posługujemy się rurami ze specjalnych mas ceramicznych odpornych na wysokie temperatury. Najczęściej używane są masy zawierające dużo tlenku glinowego (alundum).

Rzadziej znajdują zastosowanie w pracowniach naczynia metalowe. Najlepsze są naczynia ze stali kwasoodpornej, mało wrażliwe na kwasy i zasady, dobrze przewodzące ciepło i odporne mechanicznie. Ze stali kwasoodpornej wyrabiane są zlewki, kolby i reaktory — cylindryczne naczynia z pokrywą umocowaną (w otworach flansz) śrubami i nakrętkami. Zwykle w środku pokrywy reaktora osadzone jest mieszadło, po bokach którego znajdują się otwory do umieszczenia chłodnicy, wkraplacza, termometru, rurek do doprowadzania gazów itd. Zwykle reaktory są ogrzewane w łaźniach, rzadziej bez-pośrednio płomieniem.

Reaktory mogą też być z innych metali, np.: żelaza kutego, stali zwykłej, żeliwa, ze stopów żelaza z krzemem, miedzi itd. Naczynia żelazne są odporne na działanie zasad; kwasy nadżerają je. W celu zwiększenia ich odporności na czynniki chemiczne często są wewnątrz ołowiowane, cynowane, niklowane lub chromowane albo pokrywane emalią kwasoodporną. Emalia jest mało wrażliwa na kwasy, zasady jednak nadżerają ją. Reaktory miedziane są cynowane, a niekiedy — srebrzone wewnątrz.

Z żelaza wyrabia się statywy, trójnogi, łapy do retort i kolb, łączniki i pierścienie, a także garnki i miski. Garnki żelazne pokryte dobrą polewą i miski emaliowane mogą służyć do prowadzenia wielu reakcji chemicznych. Łapy, łączniki i pierścienie mogą też być wykonane z mosiądzu lub brązu. Z żelaza lanego i kutego są wyrabiane retorty.

Do reakcji chemicznych rzadziej używane są naczynia z miedzi lub z brązu fosforowego. Zlewki i reaktory mogą też być wykonane ze stopu Monela (60% Ni, 33% Cu, 6,5% Fe), rzadziej z czystego niklu. Z miedzi wyrabiane są kolby lutowane srebrem, często wewnątrz cynowane lub srebrzone (galwanicznie lub natryskowo).

Naczynia ze srebra wyróżniają się odpornością na działanie zasad. Możemy w nich stapiać wodorotlenki potasowców. Naczynia ze złota są odporne na działanie stężonych kwasów fosforowych.

Naczynia glinowe są odporne na działanie wody, kwasu azotowego i kwasu fosforowego. Miski, butle i garnki z glinu są często używane w pracowniach.

Naczynia ołowiane wyróżniają się odpornością na kwas siarkowy, a w mniejszym stopniu na kwas fluorowodorowy. Rury z miękkiego ołowiu często służą do połączeń aparatury, a nawinięte na reaktory mogą służyć jako chłodnice. Do wyrobu naczyń używane są też twarde stopy ołowiu z antymonem.

Rzadko, i tylko do specjalnych celów, używane są naczynia (kolby, zlewki, parownice) z platyny, odpornej na większość kwasów. Są one wrażliwe na stopione wodorotlenki potasowców i wapniowców, na cyjanki, fosforany, azotany i azotyny, sole metali ciężkich, związki antymonu, arsenu i bizmutu, które stapiane w naczyniach platynowych niszczą i powodują powstawanie dziur; są niewrażliwe na działanie kwasu siarkowego, kwasu azotowego i kwasu fluorowodorowego, nawet w wysokich temperaturach, lecz wrażliwe na kwas fosforowy. Do prac specjalnych, np. z kwasem fluorowodorowym, używa się naczyń z plastyków (bakelit, polietylen i inne plastyki) odpornych na działanie związków chemicznych.

OGRZEWANIE

Jak wiadomo, szybkość reakcji chemicznych wzrasta ze wzrostem temperatury, dlatego też przy otrzymywaniu związków chemicznych często stosujemy ogrzewanie.

Najczęściej w pracowniach chemicznych ogrzewamy gazem, zwykle gazem świetlnym, a w tych miejscowościach, gdzie go nie ma, niekiedy stosowany jest gaz otrzymywany z gazoliny lub frakcja butanowa gazu ziemnego (sprzedawana w butlach stalowych). Obecnie bardzo rzadko są używane palniki naftowe i benzynowe, oparte na zasadzie kuchenek naftowych („Primus") oraz zwykłe lampki spirytusowe z knotem.

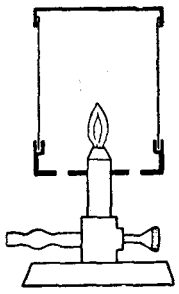
W pracowniach zwykle używane są palniki Bunsena, w których gaz doprowadzany jest wąską dyszą do kominka metalowego, gdzie miesza się z powietrzem wpływającym przez otwory w kominku obok dyszy; mieszanina gazu z powietrzem spala się u wylotu kominka. Dopływ gazu reguluje się za pomocą kurków metalowych lub śrub, zwiększających i zmniejszających przekrój dyszy. Dopływ powietrza do kominka jest regulowany nasadkami lub płytkami, zwiększającymi i zmniejszającymi światło otworów, przez które wchodzi powietrze do kominka palnika.

Wadą zwykłego palnika Bunsena jest duża różnica temperatur różnych części jego płomienia. Przy zbyt dużym dopływie powietrza płomień przeskakuje do wnętrza palnika i pali się u wylotu dyszy. Zaradzono temu przez pokrycie rozszerzonego u góry kominka siatką metalową (w palnikach Allihna) lub rusztem z płytek metalowych ułożonych w siatkę (w palnikach Meckera); wskutek tego płomień palnika jest rozdzielony na dużo pojedynczych małych płomyków, dzięki czemu osiągamy większą równomierność ogrzewania.

Do tego samego celu służą nasadki nakładane na kominki dużych palników Bunsena (np. palnik Teclus), w postaci grzybków, gwiazd, rurek z licz-

nymi otworami, z których wypływa mieszanka gazów, palących się małymi pojedynczymi płomykami.

Do celów specjalnych służą palniki bunsenowskie z nasadkami w postaci kółek i pętli z rurek metalowych, mających liczne drobne otwory, z których wychodzą płomyki palącego się gazu. Palniki gazowe zwykle są wyrabiane z mosiądzu, rzadziej z żelaza.

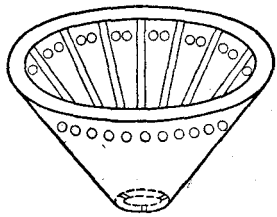


Rys. 8. Mikropalnik

Do badań mikrochemicznych i do łaźni termostatowych używane są mikropalniki. Są to zwykłe palniki z dokładną regulacją dopływu gazu za pomocą śruby milimetrycznej. Gaz wypływa małym otworkiem z ogniotrwałej nasadki palnika (ze steatytu, alundum, szamotu) z trudno topliwego materiału źle przewodzącego ciepło. Płomień mikropalnika jest chroniony od przeciągów przez kominki z miki lub metalu.

Płomieniem gazowym możemy ogrzewać aparaty bezpośrednio. Połączone to jest jednak z niebezpieczeństwem przegrzania pewnych części aparatu, stykających się z gorętszą częścią płomienia, i może powodować pękanie naczyń szklanych i porcelanowych. Przedmiotów tych nigdy nie ogrzewamy płomieniem nieruchomym, lecz przesuwamy płomień po powierzchni naczynia ruchem wachlującym.

Bardziej racjonalne jest ogrzewanie szklanych przedmiotów na siatkach z drutu żelaznego lub miedzianego. Osiągamy wówczas większą równomierność ogrzewania. Najczęściej używane są druciane siatki azbestowane, (nazywane po prostu azbestowymi), przepalające się dość trudno. Można też ogrzewać naczynia na płytkach metalowych lub azbestowych podgrzewanych palnikami.



Rys. 9. Łaźnia powietrzna Babo

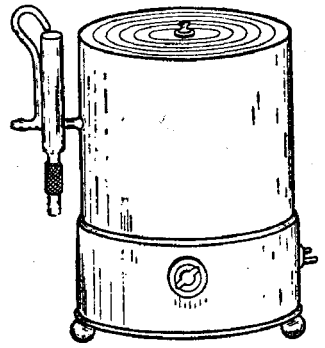
Do tego samego celu służą łaźnie piaskowe i łaźnie z opiłkami metalowymi (najczęściej żelaznymi). Są to płaskie miski, zwykle z żelaza, wypełnione wyprażonym piaskiem lub czystymi opiłkami metali. W piasek lub opiłki wstawiamy naczynie, a łaźnie podgrzewamy palnikami gazowymi. Łaźnie piaskowe nagrzewają się powoli i nie dają nigdy jednolitej temperatury.

Aparaty szklane można również ogrzewać na łaźniach powietrznych. Są to osłony metalowe (zwykle z blachy żelaznej), w których umieszcza się aparaty; prąd gorącego powietrza przepływa między aparatem a osłoną metalową i ogrzewa go bardziej równomiernie.

Najczęściej używane są łaźnie powietrzne w postaci lejków (lejki Babo) wykładanych wewnątrz paskami tektury azbestowej, które nie pozwalają na bezpośrednie zetknięcie się szklanych aparatów z gorącą blachą lejków, co powodowałoby pękanie szkła.

Proste łaźnie powietrzne można zrobić z puszek od konserw lub z walców blaszanych, którymi osłaniamy z boków aparaty ogrzewane na siatkach lub płytach.

Szerokie zastosowanie znalazły łaźnie parowe i wodne. Najprostszą łaźnią parową jest lejek metalowy, do którego od dołu wpuszczamy parę z rur od kotła parowego lub z laboratoryjnego kociołka do wytwarzania pary. Lejek od góry zakryty jest kółkami różnej średnicy, pozwalającymi na umieszczenie w nim kolb, zlewek, parownic i retort różnego wymiaru.



Rys. 10. Łaźnia wodna elektryczna

Częściej stosowane są łaźnie wodne. W najprostszej postaci łaźnia wodna jest to metalowy (zwykle miedziany) garnek nakryty kółkami. Umieszczamy na kółkach aparaty, a garnek wypełniony wodą ogrzewamy gazem lub elektrycznością. Wrząca woda styka się z dnem aparatów i nagrzewa je. Parująca woda musi być uzupełniana, zwykle więc łaźnie mają wlutowane w ścianę boczną urządzenie przepływowe, utrzymujące stały poziom wody w ich wnętrzu. Najbardziej przyjęły się stożkowe łaźnie wodne, zawierające mało wody i wskutek tego nagrzewające się bardzo szybko. Podczas ogrzewania na łaźniach substancji lotnych i łatwopalnych płomień palnika umieszczamy w szczelnej osłonie z gęstej siatki drucianej, utrudniającej zapalanie się par od płomienia.

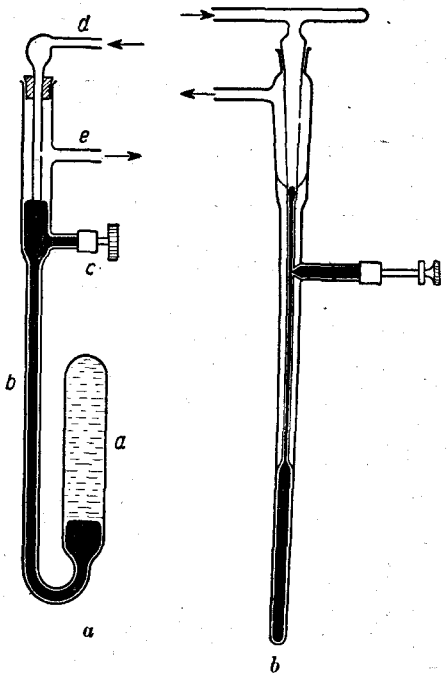
Bardzo często jako łaźnie wodne używane są zwykłe duże garnki emaliowane, wypełnione wrzącą wodą, w której umieszczamy ogrzewane aparaty. Wodę w miarę wyparowywania uzupełniamy, wkraplając ją ciągle z rurki połączonej z przewodem wodociągowym.

Łaźnie wodne pozwalają na ogrzewanie do 100°. Gdy chcemy ogrzewać do wyższej temperatury, umieszczamy aparaty w naczyniach wypełnionych roztworami soli, stopami soli, stopionymi metalami, olejami i innymi substancjami o odpowiednio wysokiej temperaturze wrzenia.

Nasycony roztwór chlorku sodowego wrze w 110°, nasycony chlorek wapniowy — w 180°. Ciekła lub stała parafina i ftalan butylu mogą być ogrzewane do 250°; ortofosforan trójortokrezolu może być ogrzewany do 300°; oleje mineralne i wysokowrzące oleiste frakcje smoły węgla kamiennego mogą być nagrzewane do 250°; niektóre oczyszczone oleje jadalne (olej bawełniany, rzepakowy) można podgrzewać nawet do 250—270°. Po nadmiernym ogrzaniu oleje łatwo zapalają się.

Mieszanina równych części wagowych azotanu sodowego i azotanu potasowego topi się w temp. 218° i może być ogrzewana nawet do 700°; glicerynę można ogrzewać do 200°.

Do ogrzewania w zakresie temperatur 400—700° służą łaźnie z łatwo topliwymi stopami metalicznymi, jak stop Wooda ($t_t = 71°$), stop Rosego ($t_t = 94°$), stop Newtona (stop równych ilości cyny i antymonu, $t_t = 80°$), stop równych ilości cyny i ołowiu ($t_t = 200°$), stop ołowiu z antymonem lub sam ołów ($t_t = 300°$).



Rys. 11. Termoregulatory gazowe: *a*—Ostwalda, *b*—Reicherta

Aby stopy tych metali nie utleniały się na powierzchni tlenem powietrza, posypujemy je sproszkowanym węglem drzewnym. Aby metal nie przywarł do szkła, należy uprzednio okopcić naczynie płomieniem gazu nasyconego parami benzenu i kamfory (gaz przepuszczamy przez płuczkę z 5%-owym benzenowym roztworem kamfory). Po skończonym ogrzewaniu aparaty wyjmujemy zaraz ze stopu metalicznego (po ochłodzeniu krzepnący metal zgniótłby te przedmioty).

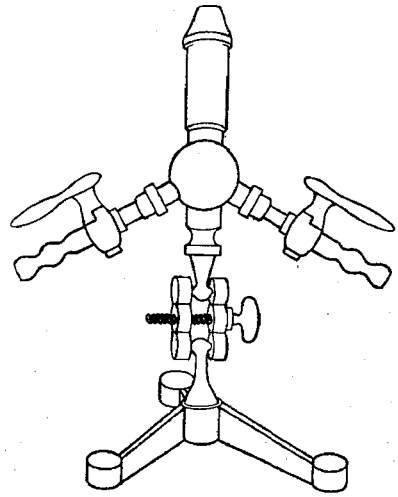
Niekiedy musimy ogrzewać aparaty w stałej temperaturze, umieszczając je w łaźniach termostatycznych wypełnionych wodą lub innymi, wyżej wrzącymi płynami. W łaźniach umieszczamy termoregulatory gazowe, utrzymujące stałą temperaturę cieczy.

Do regulacji temperatur do 110° używane są termoregulatory toluenowe (Ostwalda). Składają się one z odwróconych baniek szklanych *a*, wypełnionych czystym toluenem. Bańki są zlutowane z rurką *b* wypełnioną rtęcią, której poziom może być regulowany śrubą mikrometryczną *c*. Górna część termoregulatora stanowi komorę przepływową dla gazu świetlnego doprowadzanego rurką *d* i odprowadzanego rurką *e* do palnika ogrzewającego łaźnię. Rurka *d* znajduje się na powierzchni rtęci. W razie wzrostu temperatury w łaźni toluen rozszerza się, poziom rtęci podnosi się i zamyka dopływ gazu do palnika ogrzewającego łaźnię, powodując spadek temperatury. Śruba *c* regulująca poziom rtęci, umożliwia nastawienie termoregulatora na żądaną temperaturę łaźni.

Do wyższych temperatur stosowane są mniej czułe termoregulatory rtęciowe (Reichèrta), zbudowane na podobnej zasadzie. W większych łaźniach, w celu równomiernego ogrzewania cieczy, umieszczamy mieszadła elektryczne.

Do silniejszego ogrzewania — prażenia — używane są dmuchawki gazowe. Składają się one z zewnętrznej rurki metalowej, zwężonej u wylotu,

do której doprowadza się palny gaz (gaz świetlny, acetylen, wodór), oraz z cienkiej rurki wewnętrznej, mającej u wylotu wymienne nakładki metalowe o otworach różnej średnicy. Do rurki doprowadza się sprężone powietrze lub sprężony tlen z butli stalowej, którego dopływ regulujemy wentylem redukcyjnym.



Rys. 12. Dmuchawka

Przy wykonywaniu robót szklarskich sprężone powietrze doprowadza się do dmuchawki z miecha nożnego, zaopatrzonego w gazową komorę wyrównawczą.

Przy bardziej długotrwałym prażeniu doprowadzamy powietrze sprężone przez kompresory poruszane silnikami elektrycznymi, włączając w obwód komorę wyrównywującą ciśnienie powietrza (zwykle zbiornik z blachy żelaznej).

Do prażenia w temperaturach do 1600° wystarcza spalanie mieszaniny gazu świetlnego i powietrza. Wyższe temperatury otrzymujemy w płomieniu dmuchawki przy doprowadzaniu gazu świetlnego i tlenu, jeszcze wyższe przy spalaniu acetylenu w tlenie, najwyższe przy spalaniu wodoru w tlenie.

W płomieniu dmuchawki tleno-wodorowej można stapiać kwarc i platynę.

Jako prosty kompresor do dmuchawek możemy używać odkurzacza elektrycznego (elektrolux), łącząc dmuchawkę z jego rurą wydechową.

Coraz większe zastosowanie znajduje w pracowniach chemicznych ogrzewanie elektryczne. Ilość ciepła Q powstała na skutek przepływu prądu elektrycznego przez przewodnik jest proporcjonalna do oporu przewodnika R, czasu przepływu prądu t i kwadratu natężenia prądu I. Jeśli wyrażamy Q w kaloriach, I w amperach, r w omach, t w sekundach, to

$$Q = 0{,}24 \cdot I^2 R \cdot t.$$

Temperatura przewodnika elektrycznego zależy więc od ilości ciepła tworzonego w nim przez prąd elektryczny w ciągu sekundy i od ilości ciepła, które przewodnik ten traci w ciągu sekundy. Oczywiście, że natężenie prądu jest zależne od jego napięcia; łatwiej więc jest ogrzewać aparaty prądem wyższego napięcia niż prądem o małym woltażu.

Najczęściej do grzejników elektrycznych używany jest drut lub taśma (otrzymana przez rozwalcowanie drutów) ze stopów metali o dużym oporze właściwym, a mianowicie: chromonikielina (chromel), nichrom, cekas, kantal, silit, rzadziej — platyna i żelazo.

Opory właściwe i maksymalne temperatury wytrzymałości drutów metalicznych

Metal	Opór właściwy $cm^{-1} \cdot 10^{-4}$	Temperatura wytrzymałości °C
Wolfram (w H_2)	0,056	2800
Grafit	60—80	2500—3000
Molibden (w H_2)		1700
Silit (CSi+Si)	58	1500
Platyna	0,105	1400
Żelazo	0,098	1100
Nikiel	0,078	1000
Cekas (60% Ni, 17% Cr, 23% Fe)	1,12	1050
Chromonikielina (80% Ni, 20% Cr)	1,03	1100
Nichrom (75% Ni, 12% Fe, 11% Cr, 2% Mn)	0,98—1,03	1050—1100
Konstantan (60% Cu, 40% Ni)	0,49	
Nikielina (55 Cu, 25 Zn, 25 Ni)	0,33	
Stal 0,1% C	0,1—0,2	

Druty lub taśmy umieszczone są w izolatorach odpornych na działanie wysokich temperatur. Spośród takich materiałów izolacyjnych tlenek glinowy wytrzymuje temp. 1800°, dwutlenek cyrkonu — 2500°, masa silitowa — 1200°, szamota — 1300°, porcelana — 1200°, zwykła glina — 800°. Mniej odporne na wysokie temperatury są mika i azbest, odporne — ziemia okrzemkowa i tlenek magnezowy.

Wytrzymałość tworzyw na temperatury

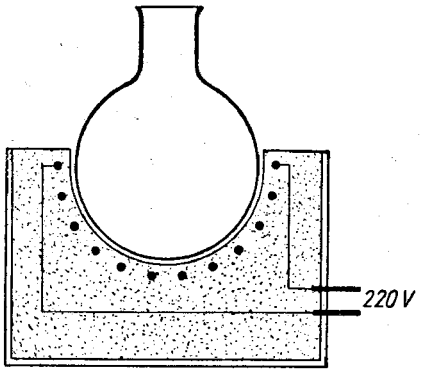
Szkło sodowe	350°	Steatyt	1400°
Szkło Pyrex	500°	Silimanit	1700°
Azbest	900°	Alundum	1750°
Stal	1400°	Mulit	1800°
Kwarc topiony	1400°	Dwutlenek cyrkonu	2500°

Do wyrobu grzejników elektrycznych oporowych używany jest prawie wyłącznie drut ze stopów niklu i chromu (nichrom, chromel, cekas, kantal). Drut lub taśma nawinięte są najczęściej na płytki z miki (lub jej surogatów) i odizolowane od części metalowych miką i azbestem. Wkładki grzejne umocowane są wewnątrz płyt metalowych. Tak zbudowane są kuchenki elektryczne i płytki ogrzewające.

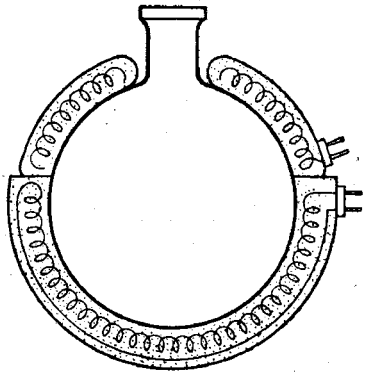
Niekiedy w kuchenkach i płytkach drut oporowy ułożony jest w spirale, po odizolowaniu go przez nanizanie koralików z alundum, porcelany lub sza-

moty. Często też spirale grzejne ułożone są w rowkach izolujących je wkładem szamotowym. W podobny sposób zbudowane są pierścienie grzejne, nakładane na wąską część stożkowych łaźni wodnych.

Do ogrzewania kolb można łatwo skonstruować łaźnie elektryczne z puszek od konserw. Puszki wypełnia się plastycznym cementem, otrzymanym z azbestu, ziemi okrzemkowej, tlenku glinowego, kaolinu lub tlenku magnezowego, zwilżonych wodnym roztworem szkła wodnego. Masie tej nadajemy



Rys. 13. Elektryczny ogrzewacz do kolb



Rys. 14. Elektryczny ogrzewacz tkaninowy

odpowiednią postać wciskając w nią kolbę, układamy wewnątrz niej spirale grzejne z drutu oporowego i pokrywamy je izolującą warstwą z azbestu, aby kolba nie stykała się nigdzie z gorącym drutem. Po wysuszeniu grzejniki te nadają się dobrze do ogrzewania kolb, nawet do wysokich temperatur, nieosiągalnych przy stosowaniu zwykłych łaźni metalowych.

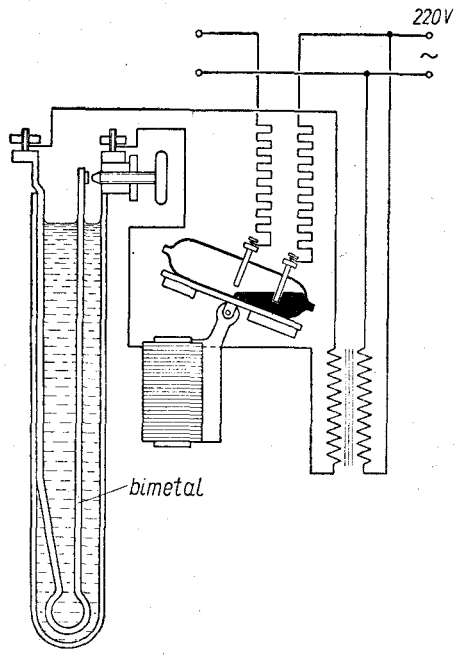
Ostatnio na rynkach światowych zjawiły się tkaniny z azbestu i innych odpornych na wysokie temperatury włókien, w które wpleciono druty oporowe, podobnie jak w poduszkach elektrycznych. Robione z tych tkanin worki, do zakładania na kolby i inne aparaty, umożliwiają równomierne ogrzewanie ścian. Wyrabia się też taśmy grzejne, które po nawinięciu na rury pozwalają ogrzewać je nawet do czerwonego żaru.

Spirale z drutu oporowego pokryte odporną termicznie warstwą izolacyjną (np. tlenku magnezowego, tlenku glinowego, dwutlenku cyrkonu) można umieszczać wewnątrz rurek metalowych, wyginanych potem w pętle i podkowy. W ten sposób można otrzymać elementy grzejne (grzałki) nadające się do bezpośredniego ogrzewania cieczy. Do niższych temperatur możemy używać rurek ze szkła Pyrex, Duran lub Rasotherm, wypełnionych ubitym proszkiem grafitowym, przez który przepuszczamy prąd elektryczny. Opór ich będzie tym mniejszy, im silniej ubijemy grafit. Rurki takie, wygięte w pętle i podkowy, mogą służyć do ogrzewania łaźni termostatowych.

Dużą zaletą elektrycznego ogrzewania oporowego jest łatwość regulacji. Natężenie prądu płynącego przez grzejnik możemy dowolnie regulować, włączając w obwód opornice regulacyjne (opornice suwakowe, opornice z żarówek elektrycznych — węglówek) lub zasilając grzejniki prądem z transformatorów o zmiennej przekładni (variac), dających zmienne napięcie. Amperomierz włączony w obwód prądu pozwala na ciągłą kontrolę natężenia prądu, a co za tym idzie i temperatury grzejnika.

Rys. 15. Grzejnik grafitowy

Gdy ogrzewamy prądem elektrycznym łaźnie lub termostaty, łatwo możemy utrzymać stałą temperaturę włączając w obwód odpowiednie termoregulatory. Przy małych grzejnikach, o małym natężeniu prądu, możemy używać termoregulatorów bimetalowych, włączonych bezpośrednio w obwód prądu grzejącego. Termoregulatory takie składają się z pręta złożonego z dwóch pasków różnych metali, zlutowanych, zespawanych lub znitowanych ze sobą; metale te muszą mieć różne współczynniki rozszerzalności cieplnej. Pręt ten jest zgięty w podkowę: jeden jego koniec jest umocowany nieruchomo i służy za końcówkę obwodu prądu elektrycznego. Na drugim, ruchomym, końcu przynitowany jest styk platynowy, dotykający śruby zakończonej stykiem z platyny, połączonym ze źródłem prądu elektrycznego, przepływającego przez grzejnik. Podkowa termoregulatora zwykle znajduje się w osłonie z rury metalowej, wypełnionej olejem, zanurzonej w ogrzewanej łaźni. Przy odpowiednim doborze metali na podkowę, zgina się ona po ogrzaniu i przerywa prąd ogrzewający łaźnię. Za pomocą śruby kontaktowej łatwo można nastawić łaźnię na żądaną temperaturę.



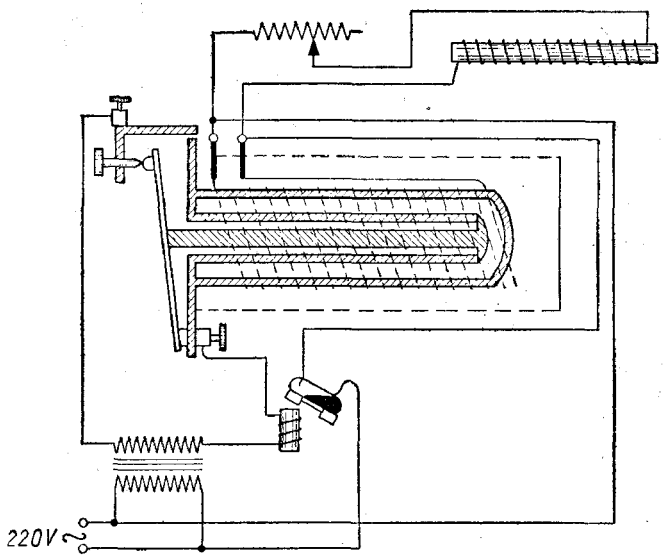
Rys. 16. Termoregulator elektryczny bimetalowy

Do grzejników o dużym natężeniu prądu elektrycznego nie można używać termoregulatorów bezpośrednio, szybko bowiem spaliłyby się w nich styki platynowe. W tym przypadku prąd elektryczny włączany jest do grzejników za pośrednictwem przekaźników elektromagnetycznych. Najlepiej do tego celu nadają się przekaźniki rtęciowe, wypełnione wodorem.

Współczynniki rozszerzalności cieplnej metali

Brąz (3Cu + 1Sn)	$18{,}44 \cdot 10^{-6}$	Nikiel	$13{,}97 \cdot 10^{-6}$
Cynk	$28{,}8 \cdot 10^{-6}$	Platyna	$8{,}99 \cdot 10^{-6}$
Glin	$23{,}8 \cdot 10^{-6}$	Stal	$13{,}22 \cdot 10^{-6}$
Inwar (64% Fe, 36% Ni)	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	Stal nierdzewna	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$
Miedź	$16{,}8 \cdot 10^{-6}$	Srebro	$18{,}8 \cdot 10^{-6}$
Monel	$14{,}1 \cdot 10^{-6}$	Wolfram	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
Mosiądz (66% Cu, 34% Zn)	$19{,}3 \cdot 10^{-6}$	Żelazo	$12{,}10 \cdot 10^{-6}$

Dobre usługi oddaje następujący termoregulator, używany do elektrycznych pieców oporowych. Składa się on z nieruchomej rurki mosiężnej, wewnątrz której znajduje się pręt inwarowy przyspawany na końcu rurki. Na rurkę nawinięty jest izolowany drut nichromowy, przez który płynie prąd



Rys. 17. Termoregulator do pieców elektrycznych

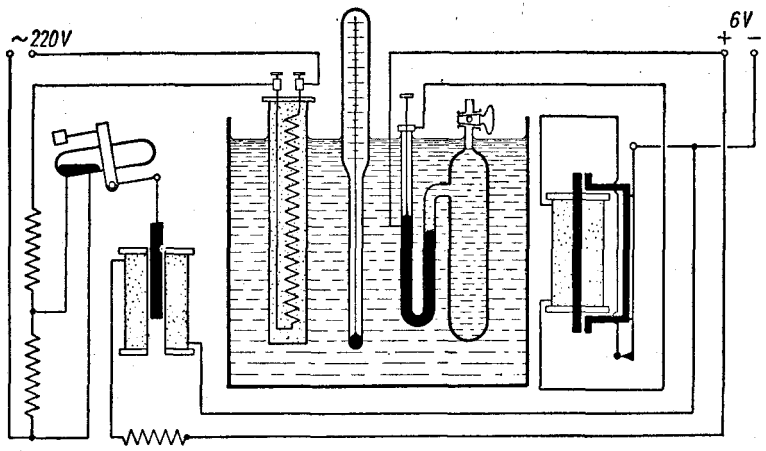
elektryczny. Wskutek różnic współczynników rozszerzalności termicznej, w miarę ogrzewania drut inwarowy cofa się w głąb rurki mosiężnej. Drut inwarowy jest uciskany przez sprężynę zaopatrzoną w kontakt platynowy na ruchomym końcu, który styka się z drugim kontaktem na końcu śruby mikrometrycznej, używanej do regulacji temperatury. Obwód prądu elektrycznego, zamykany przez kontakty, zasilany jest przez mały transformator dzwonkowy; prąd płynie przez cewkę elektromagnesu przekaźnika rtęciowego, włączonego w obwód prądu elektrycznego (100—200 V) zasilającego piec elektryczny (lub łaźnię elektryczną), oraz, jako odgałęzienie, przez grzejnik na mosiężnej rurce termoregulatora.

Nadmierne ogrzanie pieca i grzejnika termoregulatora powoduje mniejsze wydłużenie drutu inwarowego niż rurki i przerwanie kontaktu w obwodzie

prądu niskiego napięcia (transformatorowego), co z kolei wywołuje (przez przekaźnik) przerwanie prądu wysokiego napięcia, ogrzewającego piec elektryczny.

Termoregulator nastawiamy na żądaną temperaturę pieca manipulując śrubką kontaktu platynowego.

Do termoregulacji elektrycznej mogą też być używane po pewnej przeróbce termoregulatory: rtęciowy i tolueno-rtęciowy Ostwalda. W przyrządach tych nad powierzchnią rtęci znajduje się drut platynowy lub wolframowy, którego



Rys. 18. Urządzenie termoregulacyjne

wysokość możemy dowolnie regulować. Jest on połączony z jednym zaciskiem transformatora uruchamiającego przekaźnik rtęciowy w obwodzie prądu ogrzewającego aparat. Drugi zacisk transformatora łączy się z drutem platynowym wtopionym w szkło termoregulatora, doprowadzającym prąd elektryczny do rtęci wewnątrz aparatu.

Do silnego prażenia substancji używane są tygle z materiału odpornego na wysokie temperatury, np.: porcelany, kwarcu, szamoty, masy grafitowej. Niekiedy stosowane są tygle z żelaza, niklu, miedzi, platyny oraz tygle srebrne, używane głównie do stapiania zasad (zamykane pokrywkami z tych samych materiałów).

Tygle prażymy najczęściej w płomieniu gazowym palnika lub dmuchawki, umieszczając je na trójkątach z drutu niklowego lub żelaznego, ochranianych rurkami z niepolewanej porcelany, alundum, kwarcu lub szamoty. Do zdejmowania tygli i pokrywek służą szczypce z niklu lub żelaza, mające często końce z platyny lub porcelany (do celów analitycznych).

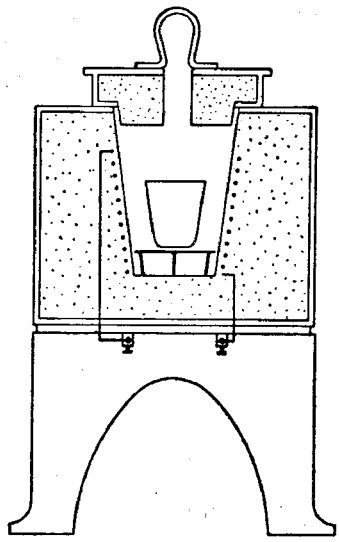
Bardziej równomiernie ogrzewa się tygle w piecach. Do tego celu służą małe piecyki szamotowe, ogrzewane od dołu palnikami gazowymi. Lepsze są elektryczne piece oporowe.

Najprostszym takim piecem jest tygiel szamotowy (lub porcelanowy), na który nawijamy drut oporowy i pokrywamy go warstwą izolacyjną z ziemi okrzemkowej, tlenku magnezowego, tlenku glinowego lub innego ogniotrwałego materiału izolacyjnego, źle przewodzącego ciepło. Całe urządzenie umieszczamy w osłonie z blachy żelaznej. Do wnętrza tygla wstawiamy naczynie, które chcemy wyprażyć, i zamykamy tygiel pokrywką szamotową. Prąd elektryczny przepuszczany przez uzwojenie tygla szybko rozżarza go do czerwoności. Do temperatur do 1000° stosuje się drut nichromowy, do wyższych temperatur — platynowy, a nawet wolframowy.

W podobny sposób zbudowane są piece muflowe do prażenia większej ilości tygli. Piece takie często zaopatrzone są w pręty silitowe (silit — stop węglika krzemu z krzemem) wmontowane w specjalne kanały pieca.

Przy zastosowaniu silitów można osiągnąć wysokie temperatury wnętrza pieca. Opisane piece wymagają jednak specjalnego zasilania prądem o dużym natężeniu, z autotransformatorów lub z transformatorów o zmiennej przekładni. Przez odpowiednie wyregulowanie natężenia prądu, mierzonego amperomierzem włączonym w obwód elektryczny, można utrzymać we wnętrzu pieca każdą żądaną temperaturę, mierzoną termoparą umieszczoną w ścianach lub we wnętrzu pieca.

Do prażenia tygli używane są jeszcze niekiedy kowalskie piece koksowe. Tygiel umieszczamy w rozżarzonym koksie, do którego doprowadzamy powietrze za pomocą miecha lub kompresora.



Rys. 19. Piec elektryczny do tygli

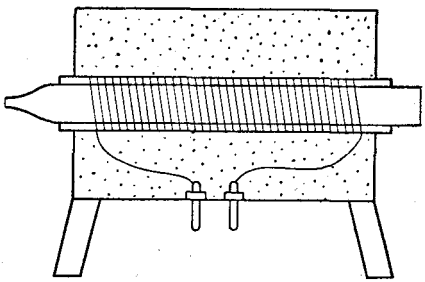
Do ogrzewania rur reakcyjnych służą piece rurowe, w których umieszcza się rury z trudno topliwego materiału (szkło Supremax i Pyrex, porcelana, kwarc, alundum, nikiel lub żelazo). Rury te wkładamy do rur grzejnych, zwykle owijając je tekturą azbestową.

Rury grzejne mogą być wykonane z żelaza, szamoty, porcelany lub kwarcu, niekiedy z mosiądzu. Na rury grzejne (w przypadku rur metalowych po odizolowaniu powierzchni miką lub azbestem) nawijamy drut lub taśmę oporową (gęściej na końcach rur niż w środku) i pokrywamy je cementem ogniotrwałym (ziemia okrzemkowa, azbest lub tlenek glinowy z wodą i szkłem wodnym). Rurę grzejną umieszczamy w żelaznej osłonie otoczonej materiałem izolacyjnym odpornym na wysoką temperaturę i źle przewodzącym ciepło (azbest, ziemia okrzemkowa, tlenek magnezowy, tlenek glinowy). Obok rury grzejnej lub w jej ścianach umocowana jest termopara mierząca temperaturę.

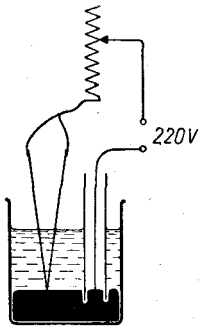
Rury używane do prowadzenia reakcji mogą też być ogrzewane w piecach

gazowych dawniej używanych do spalań. Możemy je też ogrzewać w łaźniach metalowych, olejowych lub w stopionych mieszaninach soli, możemy je wreszcie ogrzewać w odpowiednich piecach o podwójnych ścianach, wypełnionych wysokowrzącymi cieczami (nafta, anilina i in.), w piecach zaopatrzonych w chłodnice zwrotne. Ogrzewanie tych cieczy do wrzenia zapewnia stałą temperaturę pieca.

Do pomiaru temperatur we wnętrzu rur służą termometry. Zwykłe termometry szklane mogą być używane do temperatur do 360°. Termometry rtęciowe ze szkła Supremax lub z kwarcu, wypełnione azotem, stosuje się do mierzenia temperatur od czterystu kilkudziesięciu do siedmiuset stopni. Wyższe



Rys. 20. Piec rurowy elektryczny



Rys. 21. Sporządzanie termopar

temperatury mierzymy termometrami gazowymi. Termometr gazowy składa się z zamkniętego naczynia (z materiału ogniotrwałego) zawierającego gaz (np. wodór), połączonego ogniotrwałą rurą z manometrem sprężynowym, mierzącym ciśnienie i odpowiednio wycechowanym.

Do mierzenia wysokich temperatur najczęściej stosowane są termopary. Możemy je łatwo otrzymać spawając razem dwa druty z różnych materiałów. W tym celu końce drutów skręcone z sobą łączymy z jednym biegunem źródła prądu o napięciu 110 lub 220 V, natężeniu 4,2 A, drugi biegun źródła prądu łączymy z rtęcią znajdującą się w naczyniu szklanym; rtęć pokryta jest warstwą nafty lub oleju mineralnego. Oba druty wprowadzamy do naczynia do oleju i powoli zbliżamy do powierzchni rtęci. W pewnym momencie wytworzy się iskra elektryczna między rtęcią a drutami, dzięki czemu końce drutów stopią się i połączą.

Do dokładnych pomiarów temperatury umieszczamy termoparę w ogrzewanym aparacie i łączymy ją z drutami miedzianymi zanurzonymi w termosach zawierających mieszaninę wody z lodem; w obwód włączamy mili- lub nawet mikrowoltomierz (do pomiaru napięcia). Temperaturę ogrzewanego aparatu obliczamy korzystając z wykresów zależności temperatur od napięcia, znalezionych dla danej termopary. Najczęściej używane są termopary z kon-

stantanu i miedzi (do 350°) lub z konstantanu i żelaza (do 750°); do pomiaru temperatur wyższych stosujemy termopary z niklu i nichromu (do 1000°), z platyny i stopu platyny z rodem (do 1600°) oraz z irydu i irydorodu (do 2000°).

Napięcia (w 10^{-6} V) ogniw termoelektrycznych względem bizmutu (przy różnicy temperatur 1°)

Konstantan	30	Rtęć	67
Nikiel Patent	38	Mosiądz	70
Nikiel	51	Złoto	71
Kobalt	47	Miedź, srebro	74
Platyna z dodatkiem 10% Rh	61	Żelazo	83
Platyna	66	Antymon	100

W stosunku do platyny drut nichromowy (84% Ni + 16% Cr) wykazuje napięcie +30,22 μV na 1°C. Drut ze stopu platyny z rodem (90% Pt + 10% Rh) wykazuje względem platyny napięcie +7,013 μV. Stosując tę ostatnią termoparę łatwo możemy obliczyć temperaturę z następującego wzoru:

$$t = \frac{Q - A}{B},$$

gdzie t — temperatura, Q — zmierzone napięcie prądu w mikrowoltach, $A = +7{,}013$, $B = +0{,}64$.

Napięcia termopary platyna-platyna z dodatkiem 10% rodu (w miliwoltach) w zależności od temperatury

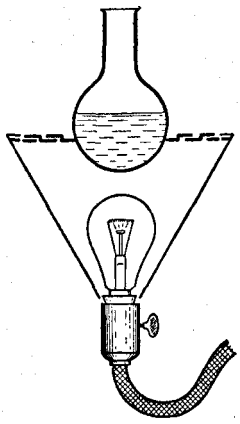
(Połączenia termopary z drutem miedzianym ochłodzone do 0°)

°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0	0,06	0,11	0,17	0,24	0,30	0,36	0,43	0,50	0,57
100	0,64	0,72	0,79	0,87	0,95	1,02	1,10	1,18	1,26	1,55
200	1,43	1,52	1,60	1,69	1,78	1,86	1,95	2,04	2,13	2,22
300	2,31	2,40	2,50	2,59	2,68	2,77	2,87	2,96	3,05	3,15
400	3,24	3,34	3,44	3,53	3,63	3,73	3,82	3,92	4,02	4,12
500	4,22	4,31	4,41	4,51	4,61	4,71	4,82	4,92	5,02	5,12
600	5,22	5,32	5,43	5,53	5,63	5,74	5,84	5,94	6,05	6,12
700	6,26	6,37	6,47	6,58	6,68	6,79	6,89	7,01	7,11	7,22
800	7,33	7,44	7,55	7,66	7,77	7,88	7,99	8,10	8,21	8,32
900	8,43	8,54	8,66	8,77	8,82	9,00	9,11	9,22	9,34	9,46
1000	9,57	9,68	9,80	9,92	10,03	10,15	10,27	10,38	10,50	10,62
1100	10,74	10,86	10,98	11,10	11,21	11,33	11,45	11,57	11,69	11,81
1200	11,93	12,05	12,17	12,29	12,41	12,53	12,65	12,77	12,89	13,01
1300	13,13	13,25	13,37	13,49	13,61	13,73	13,85	13,97	14,09	14,21
1400	14,33	14,45	14,58	14,70	14,82	14,94	15,06	15,19	15,31	15,43
1500	15,55	15,67	15,79	15,91	16,03	16,15	16,27	16,39	16,51	16,63
1600	16,75	16,87	16,99	17,11	17,23	17,37	17,47	17,59	17,71	17,83
1700	17,95	18,07	18,19	18,31	18,43	18,55				

Napięcia termopary żelazo-konstantan

°C	mV	°C	mV	°C	mV	°C	mV	°C	mV	°C	mV
0	0	200	10,77	400	21,83	600	33,13	800	45,49	1000	58,17
50	2,61	250	13,54	450	24,61	650	36,11	850	48,66	1050	61,33
100	5,28	300	16,30	500	27,41	700	39,19	900	51,83	1100	64,50
150	8,01	350	19,06	550	30,24	750	42,33	950	55,0	1150	67,67
										1200	70,84

Do ogrzewania w wysokich temperaturach używane są piece elektryczne łukowe. Składają się one z dwóch elektrod, z węgla retortowego lub grafitu, umieszczonych w bloku z materiału trudno topliwego, np. z wapna palonego. Elektrody łączy się ze źródłem prądu za pośrednictwem urządzeń regulacyjnych (opornice, transformatory) i wytwarza między nimi łuk elektryczny przy dużym natężeniu prądu i niezbyt wysokim napięciu. Stosowane są też piece łukowe składające się z tygla grafitowego, połączonego z jednym biegunem źródła prądu; w tygiel wkładamy elektrodę z węgla retortowego, połączoną z drugim biegunem. Między tyglem a elektrodą wytwarza się łuk elektryczny.



Rys. 22. Łaźnia żarówkowa

Do ogrzewania też służyć może energia promieniowania o dużych długościach fali. Do tych celów wyrabiane są żarówki wytwarzające dużo energii cieplnej, a względnie mało świetlnej. Są to żarówki o względnie niskiej temperaturze włókna (węglowego lub metalowego). Służą one do ogrzewania łaźni powietrznych, cieplarek i termostatów. Do tego celu stosowane są spirale z drutów oporowych nawinięte na pręty szamotowe lub na gruszkowate grzejniki z szamotu, w postaci żarówek, ogrzewane do czerwoności prądem elektrycznym. Energię promieniowania tych grzejników możemy skupiać umieszczając je w ogniskach zwierciadeł cylindrycznych, kulistych, eliptycznych lub parabolicznych, wykonanych z blachy (np. z glinu, srebrzonej lub niklowanej blachy mosiężnej czy żelaznej). Zwierciadła paraboliczne dają równoległe wiązki promieni, zwierciadła eliptyczne skupiają je w ognisku. Na zasadzie tych ostatnich zbudowane zostały nawet palniki, z kształtu podobne do palników Bunsena, dające (w ogniskach) temperatury nawet kilkuset stopni. Nie są one jednak stosowane w pracowniach.

Do ogrzewania można też stosować elektryczne prądy szybkozmienne, łącząc ogrzewany przedmiot płytami metalowymi z zaciskami lampowego lub iskrowego generatora prądów wysokiej częstotliwości. Ostatnio do ogrze-

wania zastosowano też krótkie fale elektromagnetyczne wytwarzane przez generatory lampowe lub iskrowe (diatermia). Przedmiot ogrzewany umieszcza się między płytami generatora.

Skonstruowano też grzejniki oparte na zasadzie ogrzewania prądami indukcyjnymi. Przedmiot ogrzewany umieszcza się we wnętrzu solenoidu z grubego drutu miedzianego lub glinowego, izolowanego azbestem. Przez solenoid przepływa zmienny prąd elektryczny dość dużej częstotliwości i natężenia. We wnętrzu solenoidu wytwarza się pulsujące pole magnetyczne, nagrzewające znajdujące się w nim przedmioty. Generatory te nie znalazły większego zastosowania w laboratoriach.

Bardzo wysoką temperaturę można uzyskać przy ogrzewaniu w łaźniach kryptolowych. Kryptol jest to węgiel retortowy (przewodzący prąd elektryczny), używany w postaci niewielkich kawałków. Łaźnia kryptolowa składa się z płaskiego naczynia z materiału ogniotrwałego, umieszczonego w ramach z grubej blachy żelaznej. W naczyniu po przeciwległych stronach znajdują się dwie duże płaskie elektrody z węgla retortowego lub grafitu (na całą szerokość naczynia). Przestrzeń między elektrodami wypełniamy kryptolem umieszczając w nim naczynia przeznaczone do ogrzewania. Elektrody włączamy, najlepiej za pośrednictwem transformatora lub autotransformatora, do sieci prądu elektrycznego. Między poszczególnymi kawałkami kryptolu tworzą się łuki elektryczne, ogrzewające całą masę do pożądanej temperatury, zależnej od natężenia prądu przepływającego przez łaźnię.

SUSZENIE

W praktyce chemicznej bardzo często potrzebne nam są substancje w stanie suchym, tzn. nie zawierające wody lub innych rozpuszczalników.

Najczęściej do suszenia używane są suszarki. Najprostszą suszarką jest pudło z blachy miedzianej lub żelaznej, niekiedy glinowej, przeważnie pokryte z zewnątrz izolacją z tektury azbestowej, ogrzewane gazem lub elektrycznością. Wewnątrz pudła, zaopatrzonego w drzwiczki, znajdują się półki, z perforowanej blachy, do stawiania przedmiotów; u góry — otwór do umieszczenia termometru wskazującego temperaturę wnętrza oraz otwór, którym uchodzą tworzące się pary.

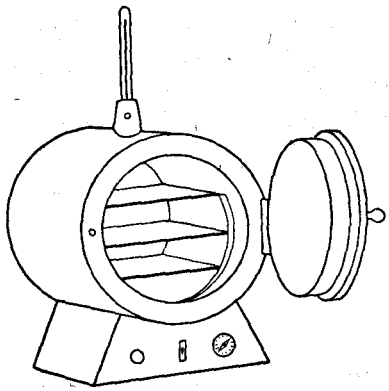
Pudło ogrzewamy od dołu zwykłym palnikiem gazowym lub lepiej palnikiem w postaci pętli z rurki metalowej zaopatrzonej w liczne otwory, w których palą się małe płomyki gazu (pozwala to na bardziej równomierne ogrzanie dna). Temperaturę wnętrza regulujemy zwiększając lub zmniejszając dopływ gazu do palnika.

Możemy też ogrzewać suszarki elektrycznie, wstawiając do ich wnętrza płaskie płytki grzejące z drutu oporowego lub umieszczając w nich żarówki z włóknem węglowym. Włączenie opornicy w obwód prądu grzejącego pozwala

na regulację natężenia prądu, a tym samym na regulację temperatury wnętrza.

Bardziej równomierne ogrzanie suszarki otrzymamy, jeśli ma ona podwójne ściany i otwór w ścianie zewnętrznej, przez który ogrzewamy palnikiem gazowym powietrze znajdujące się między ścianami suszarki. U góry ściana zewnętrzna suszarki zaopatrzona jest w otworki regulowane zasuwkami, odprowadzające gorące powietrze, przepływające między ścianami suszarki.

Niekiedy suszarki o podwójnych ścianach wypełniamy cieczą (wodą, olejem), którą podgrzewamy palnikiem gazowym lub grzałką elektryczną. Daje to równomierne nagrzanie wszystkich ścian. W cieczy wypełniającej można umieścić termoregulator gazowy lub elektryczny: suszarka staje się wówczas suszarką termostatową.



Rys. 23. Suszarka elektryczna

Obecnie najczęściej w pracowniach używane są termostatowe suszarki elektryczne (walcowate lub sześcienne), wykonane z blachy miedzianej, aluminiowej lub żelaznej polakierowanej. Mają one podwójne ściany; w przestrzeni między ścianami znajdują się izolowane uzwojenia grzejne z drutu oporowego, a cała przestrzeń między ścianami jest wypełniona izolacyjną masą (azbest, wata szklana itd.), źle przewodzącą ciepło. W ścianach wmontowany jest termoregulator elektryczny ze śrubą, pozwalającą nastawiać temperaturę wnętrza od 20° do 250°. Suszarki takie mają u góry otwór do wprowadzania termometru, wskazującego temperaturę wnętrza, i regulowany otwór, którym uchodzą wydzielające się pary.

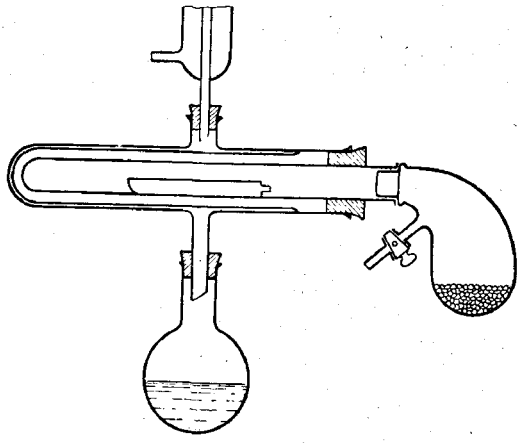
Suszarki elektryczne mogą mieć szczelne zamknięcie (uszczelnione gumą), a otwór odprowadzający pary może być zaopatrzony w szczelny kurek metalowy. Z wnętrza suszarki można za pomocą pompy próżniowej wypompować powietrze. Są to suszarki próżniowe, używane do szybkiego suszenia w niskich względnie temperaturach. Oczywiste jest, że suszarki takie muszą mieć grube ściany, aby nie zgniotło ich ciśnienie atmosferyczne.

Stosowane są również suszarki próżniowe o podwójnych ścianach ogrzewane gazem. Przestrzeń między ścianami wypełniona jest cieczą (wodą, olejem, naftą) i jest ogrzewana od dołu palnikiem gazowym. W cieczy można umieścić termoregulator gazowy; suszarka stanie się wtedy termostatową suszarką próżniową.

W przestrzeni między ścianami suszarek o podwójnych ścianach można umieścić wysokowrzące płyny, a w otwór służący do wlewania cieczy wstawić

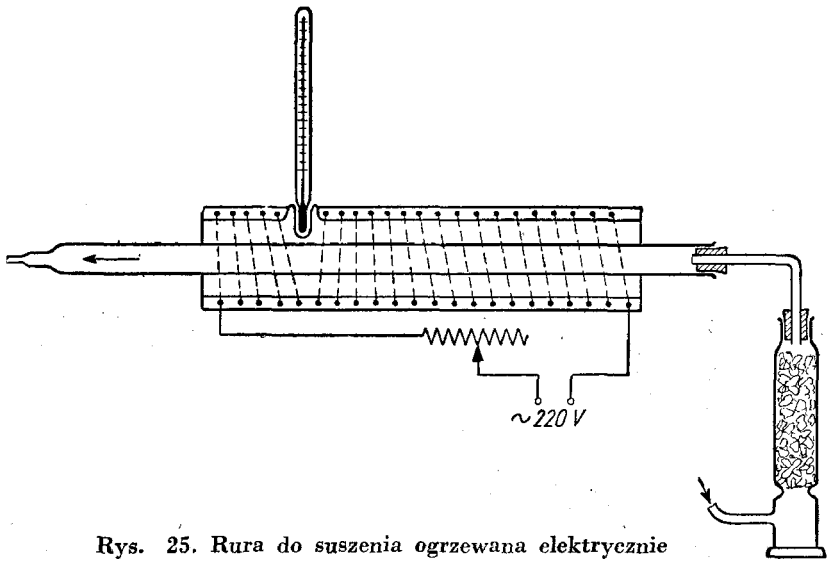
chłodnicę zwrotną. Gdy ciecz ogrzewamy do wrzenia, suszarka taka ma stałą temperaturę*.

Pewną odmianą tych suszarek jest próżniowa suszarka pistoletowa, używana do suszenia niewielkich ilości substancji.



Rys. 24. Suszarka pistoletowa

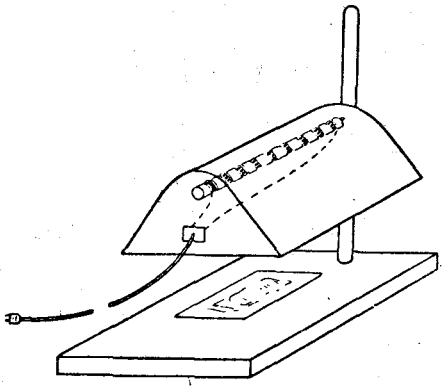
Niekiedy suszymy substancje w prądzie suchego gazu; umieszczamy substancję w ogrzewanej rurze szklanej i przepuszczamy przez rurę powolny prąd suchego gazu (powietrza, azotu, dwutlenku węgla, wodoru, gazu świetlnego itd.). Rurę możemy umieścić w rowku wyciętym w bloku metalowym (glinowym lub miedzianym) ogrzewanym gazem lub elektrycznie do odpowiedniej temperatury. Termometr umieszczony w bloku, w odpowiednim wyżłobieniu, wskazuje temperaturę suszenia. Rurę można też umieścić w elektrycznym piecu rurowym, ogrzewanym do odpowiedniej temperatury, w suszarce lub łaźni termostatowej. Suszenie w rurach może się też odbywać pod zmniejszonym ciśnieniem.



Rys. 25. Rura do suszenia ogrzewana elektrycznie

* 90—100° po napełnieniu wodą, 132° — chlorobenzenem, 150° — anizolem, 182° — aniliną, 202° — acetofenonem, 218° — naftalenem, 240° — chinoliną, 310° — dwufenyloaminą.

Do suszenia możemy także zastosować promienie podczerwone. Naświetlamy wtedy substancje promiennikami podczerwieni — żarówkami elektrycznymi o włóknach żarzących się jasnym, lecz nie białym żarem, zaopatrzonymi w swej tylnej ścianie w zwierciadlaną, posrebrzoną powierzchnię odbijającą, skupiającą promienie podczerwone. Suszenie odbywa się wtedy prędzej, bo promienie cieplne wnikają w głąb suszonego ciała. Aby przyśpieszyć suszenie, umieszczamy z boku pod promiennikiem mały wentylator elektryczny, wytwarzający prąd powietrza na powierzchni suszonej substancji, szybko usuwający tworzące się pary.



Rys. 26. Suszenie podczerwienią

Urządzenie suszące promiennikami podczerwieni można umieścić w pudle metalowym, a nawet drewnianym, zaopatrzonym w wentylator-ekshaustor, usuwający wydzielane pary.

Zamiast promienników żarówkowych można stosować spirale z drutu oporowego nawinięte na rurki z szamoty, umieszczone w ognisku cylindrycznego zwierciadła parabolicznego, najlepiej z blachy glinowej.

Spirale ogrzewamy prądem elektrycznym do czerwoności. Wytwarzane przez nie promienie podczerwone są odbijane przez zwierciadło paraboliczne, dające równoległą wiązkę promieni cieplnych, którą kierujemy na substancje przeznaczone do suszenia.

Można też suszyć substancje umieszczając je między płytami metalowymi połączonymi z lampowym lub iskrowym generatorem prądów szybkozmiennych.

Można również stosować krótkie fale elektromagnetyczne, umieszczając substancję między metalowymi płytami lampowego lub iskrowego generatora fal. Do tego celu dobrze nadają się diatermie krótkofalowe, używane w lecznictwie. Metody te jednak nie znalazły większego zastosowania w pracowniach.

Do suszenia substancji często posługujemy się w laboratorium eksykatorami. Są to zamykane naczynia zawierające substancje silnie higroskopijne.

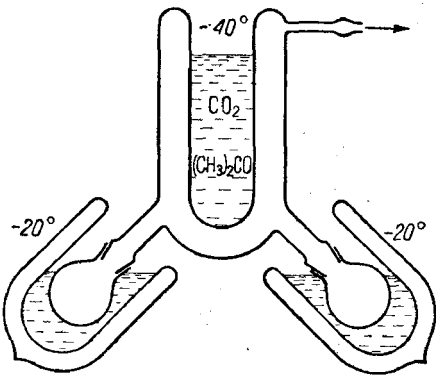
Do napełnienia eksykatorów najczęściej używany jest suchy prażony chlorek wapniowy, stężony kwas siarkowy, wapno palone, pośrutowany lub zgranulowany wodorotlenek sodowy lub potasowy (w granulkach). Rzadziej używany jest żel krzemionkowy oraz silnie pochłaniające wilgoć: pięciotlenek fosforu, bezwodny nadchloran magnezowy, tlenek glinowy aktywowany.

Najprostszym eksykatorem jest dzwon szklany ze szlifowanym brzegiem, postawiony na matowej płycie szklanej. Pod dzwonem umieszczamy półeczkę

metalową lub szklaną, na której stawiamy płaskie naczynia z substancją przeznaczoną do suszenia i środkiem suszącym.

Najczęściej używane są eksykatory Scheiblera. Są to słoje szklane ze zwężoną stożkową podstawą, w której umieszczamy środki suszące; zamykane są doszlifowaną pokrywą szklaną, której szlify smarujemy wazeliną lub specjalnymi smarami eksykatorowymi. Do eksykatora Scheiblera wkładamy płytę porcelanową z otworami do wstawienia naczyń z substancją przeznaczoną do suszenia.

Eksykatory Scheiblera mogą mieć w ścianie bocznej lub w pokrywie tubus zamykany korkiem kauczukowym z kurkiem szklanym. Po zamknięciu eksykatora łączymy go przez kurek z pompą próżniową i wypompowujemy z niego powietrze. W ten sposób możemy w eksykatorze suszyć substancje pod próżnią.



Rys. 27. Urządzenie do liofilizacji

Stosuje się również inne typy eksykatorów. Ze szkła Duran wyrabiane są eksykatory próżniowe, składające się z płaskodennej miski o przyszlifowanym brzegu oraz z przyszlifowanej dzwonowatej pokrywy z tubusem zamkniętym doszlifowanym korkiem szklanym z kurkiem, służącym do połączenia eksykatora z próżnią.

Eksykatory te możemy ogrzewać na łaźni wodnej lub na płytach metalowych pokrytych azbestem; wewnątrz ustawiamy półki, na które stawiamy naczynia z preparatami do suszenia. Na dnie eksykatora umieszczamy środki osuszające.

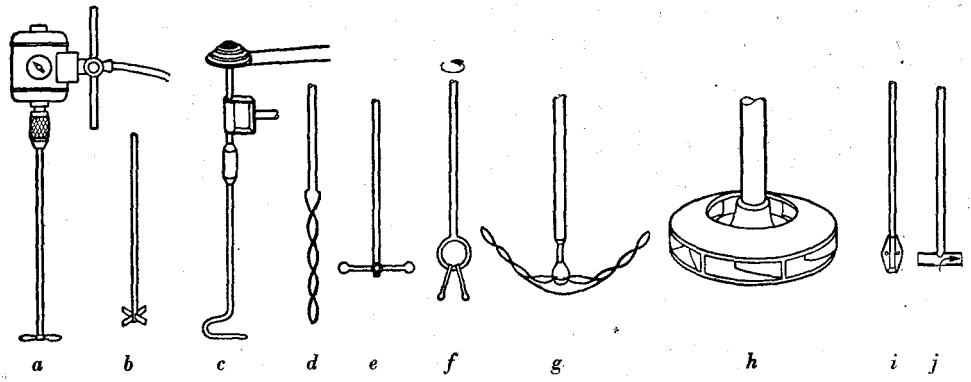
Suszenie substancji bardzo wrażliwych na działanie ciepła można prowadzić w niskich temperaturach w wysokiej próżni, drogą wysublimowania z nich wody. Jest to tzw. metoda liofilizacji.

Substancję przeznaczoną do suszenia umieszczamy w kolbce szklanej wstawionej do mieszaniny oziębiającej złożonej z etanolu, acetonu lub eteru i stałego dwutlenku węgla znajdującego się w termosie.

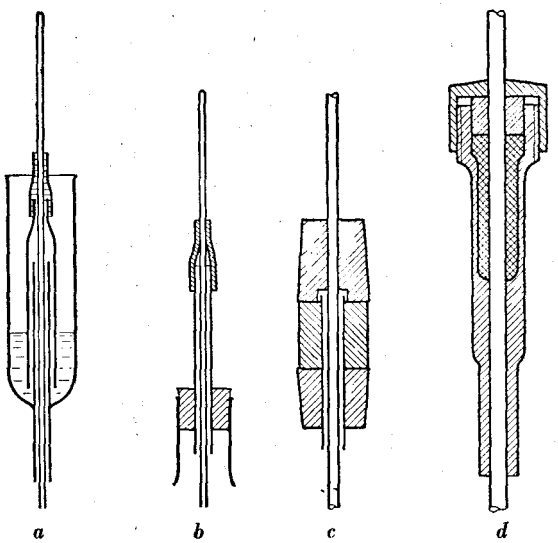
Kolbę łączymy szlifem szklanym, pokrytym smarem wysokopróżniowym, z aparatem do sublimacji. Jest to naczynie Dewara, które w bocznej ścianie ma wlutowaną rurę szklaną ze szlifem, służącą do łączenia z kolbą zawierającą substancję poddawaną liofilizacji. U góry naczynia dewarowskiego wtopiona jest rurka szklana połączona z pompą próżniową dającą wysoką próżnię. Po zmontowaniu aparatury wytwarza się więc wysoka próżnia w kolbie i między ścianami naczynia. Do wnętrza naczynia dewarowskiego wlewamy roztwór stałego dwutlenku węgla w eterze (o temp. -40^0). W wysokiej próżni woda z zamrożonego preparatu sublimuje do wnętrza naczynia sublimacyjnego i osiada jako lód na powierzchni chłodzonej eterem z dwutlenkiem węgla.

W fazie ciekłej reakcje chemiczne odbywają się prędzej przy dobrym i szybkim mieszaniu.

Do mieszania cieczy służą w laboratorium mieszadła wykonane ze szkła i metali. Mieszadła szklane, o różnym kształcie, robimy zwykle z prętów. Mogą



Rys. 28. Mieszadła:
a, *b* — propelerowe, *c* — kolankowe, *d* — śrubowe, *e* — przegubowe, *f* — Schultzego, *g* — Hershberga, *h* — Kestnera, *i* — Witta, *j* — odśrodkowe



Rys. 29. Zamknięcia:
a — rtęciowe, *b* — szlifowe, *c* — korkowe, *d* — dławikowe

one być zakończone śrubą propelerową, łopatkami, dłuższymi lub krótszymi w zależności od tego, czy używamy ich w zlewkach lub słojach, czy też w kolbach. Do mieszania w kolbach stosujemy mieszadła roztwierające się podczas ruchu (np. Schultzego), mieszadła z drutu wolframowego (Hershberga) oraz

różne mieszadła ssące, porywające ciecz siłą odśrodkową i wyrzucające ją specjalnymi otworami (mieszadła Witta).

Mieszadła umieszczamy w rurce szklanej lub metalowej (osadzonej w korku). Zwykle na koniec mieszadła zakładamy kółka z rowkami (z drewna, glinu lub z plastyku), które łączymy transmisją ze sznurka, rzemienia, grubej nitki nylonowej z bloczkami motorka. Niekiedy za pomocą kawałków grubościennych rurek gumowych lub zaciskowych oprawek sprzęgamy je bezpośrednio z motorkami.

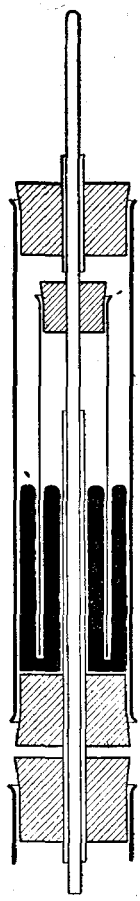
Mieszadła metalowe podobnych kształtów wyrabiane są ze stali kwasoodpornej, wolframu lub niklu, rzadziej z innych metali. Zwykle mieszadła te poruszane są przez motorki elektryczne z regulacją szybkości obrotów (za pomocą opornic, autotransformatorów o zmiennej przekładni).

Niekiedy do poruszania mieszadeł są używane turbiny poruszane sprężonym powietrzem, turbiny wodne lub motorki gazowe poruszane gorącym powietrzem.

Mieszadła umieszczone w kolbach muszą zazwyczaj mieć szczelne zamknięcia. Najczęściej stosowane są zamknięcia rtęciowe. W niektórych przypadkach zamiast rtęci stosujemy olej lub stężony kwas siarkowy. Można też stosować zamknięcia z korków kauczukowych stykających się powierzchniami nasmarowanymi gliceryną.

Do mieszadeł metalowych używane są zamknięcia uciskowe, uszczelniane azbestem nasyconym wazeliną, mieszaniną wazeliny i grafitu lub innymi smarami.

Rzadko znajdują się w użyciu szczelne zamknięcia z pręta mieszadła dokładnie doszlifowanego do rurki szklanej, służącej za panewkę, umieszczone w korku szklanym. Smarujemy je olejami, silikonami, stężonym kwasem siarkowym lub kwasem fosforowym.



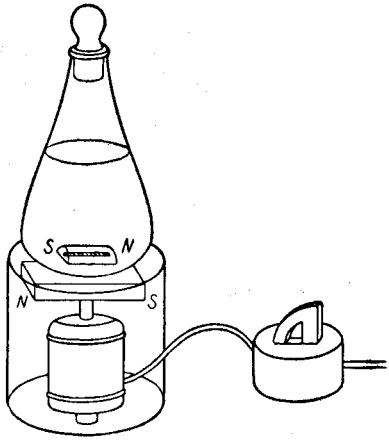
Rys. 30. Zamknięcie rtęciowe

Do naczyń z dnem płaskim używamy mieszadeł magnetycznych. Na osi motorka elektrycznego umieszczony jest magnes (sztabkowy lub w kształcie podkowy) ze stopu silnie magnetycznego. Urządzenie to obudowane jest blachą glinową, na której nad obracającym się magnesem ustawiamy płaskodenne naczynie (kolby, zlewki) z cieczą i wkładamy do niego kawałek silnego magnesu zatopionego w rurce szklanej lub w plastyku. Przy obrocie magnesu umocowanego na silniku elektrycznym obraca się również mały magnes wewnątrz cieczy, spełniając rolę mieszadła. Szybkość mieszania regulujemy szybkością obrotów silnika elektrycznego.

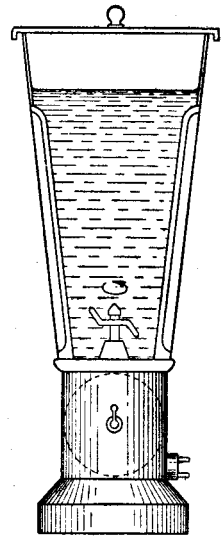
Przy emulgowaniu cieczy używane są mieszadła metalowe osadzone na osiach silników elektrycznych szybkobieżnych (do 12 000 obrotów na minutę).

Powodują one wytworzenie się emulsji o wielkości kropelek paru do kilkudziesięciu mikronów.

Wyrabiane są też szybkobieżne (8000—10 000 obrotów na minutę) emulgatory i dezyntegratory (Waringa), składające się z walcowatego naczynia szklanego z czterema uwypukleniami. Wewnątrz naczynia, zawierającego dwie nie mieszające się ze sobą ciecze, szybko porusza się metalowe



Rys. 31. Mieszadło magnetyczne



Rys. 32. Dezyntegrator-emulgator Waringa

mieszadło skrzydełkowe, osadzone na osi silnika, który może znajdować się nad naczyniem lub jest zmontowany pod nim i wówczas oś jego, po dokładnym uszczelnieniu, przechodzi do wnętrza naczynia przez otwór w dnie. Mieszadło nadaje ruch wirowy cieczy, która uderzając o uwypuklenia ścian tworzy emulsję.

Do mieszania i emulgowania cieczy służą też wibratory elektryczne. Składają się one z elektromagnesów zasilanych prądem zmiennym z sieci elektrycznej (50 okresów na sekundę). Pod rdzeniami elektromagnesów znajduje się sprężyna brzęczyka, która przy przepływie prądu przez elektromagnes wibruje. Sprężyna ta połączona jest ze szklanym lub metalowym mieszadłem zakończonym okrągłą lub dzwonowatą perforowaną płytką. Płytka, zanurzona w cieczy, drga powodując tworzenie się emulsji. Mieszadła takie służą do emulgowania cieczy w zlewkach i kolbach.

Do mieszania i wstrząsania cieczy używane są trzęsawki. Składają się z pudeł lub klatek metalowych i drewnianych, w których za pomocą pasków umocowujemy naczynia z cieczą przeznaczoną do wstrząsania.

Pudła albo są zawieszone na elastycznych prętach lub sprężynach, albo poruszają się ruchem wahadłowym na kółkach po szynach metalowych, albo wreszcie są umocowane na specjalnych osiach. Są one połączone korbowodami z korbami osadzonymi na osiach kół pasowych (połączonych z silnikiem). Obrót osi trzęsawek nadaje im ruch wahadłowy, którego częstość drgań jest regulowana szybkością obrotów silnika.

Na podobnej zasadzie zbudowane są trzęsawki wykonujące ruchy wahadłowe nie w płaszczyźnie poziomej, lecz pionowej.

Dokładne wymieszanie cieczy możemy też osiągnąć umocowując zakorkowaną szczelnie butelkę z cieczą na kole obracającym się niezbyt szybko w płaszczyźnie pionowej.

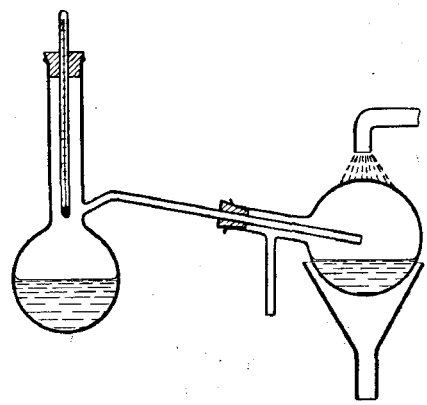
Stosowane są też niekiedy trzęsawki wibracyjne, w których na osi silnika elektrycznego znajduje się ekscentryczny stożkowy bloczek, obracający się w łożysku kulkowym umocowanym w podstawce metalowej, do której są przymocowane naczynia przeznaczone do wstrząsania.

Wahadłowy ruch bloczka powoduje szybką wibrację podstawy, wywołującą mieszanie się cieczy, w naczyniach umocowanych w podstawie.

DESTYLACJA

Mieszaninę cieczy o różnych temperaturach wrzenia możemy rozdzielić na składniki i oczyścić przez destylację, czyli przejście cieczy w stan pary i ponowne skroplenie na ciecz.

Najprostszy aparat do destylacji składa się z retorty i kolby-odbieralnika chłodzonej wodą. Do destylacji używane są retorty szklane z tubusem, zamykane przyszlifowanym korkiem szklanym lub korkami z korka, kauczuku czy igelitu, a także retorty bez tubusa. Niekiedy stosowane są retorty z porcelany, żelaza, żeliwa, miedzi, stali nierdzewnej, niklu lub platyny. Wyrabiane są też polewane retorty szamotowe.

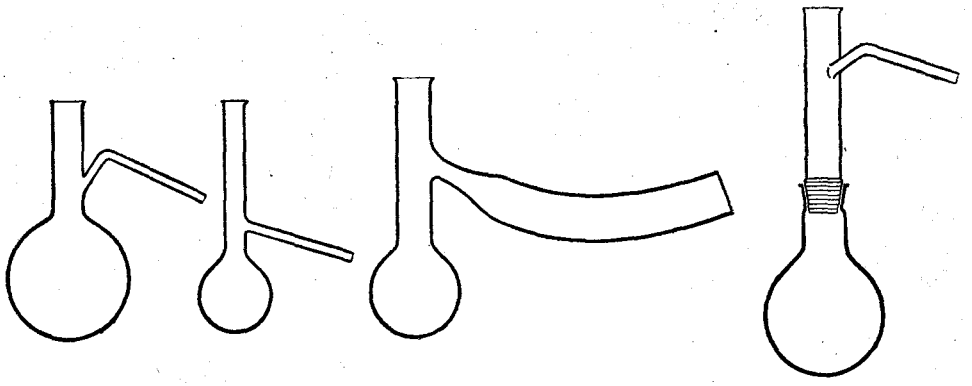


Rys. 33. Aparat do destylacji z kolb

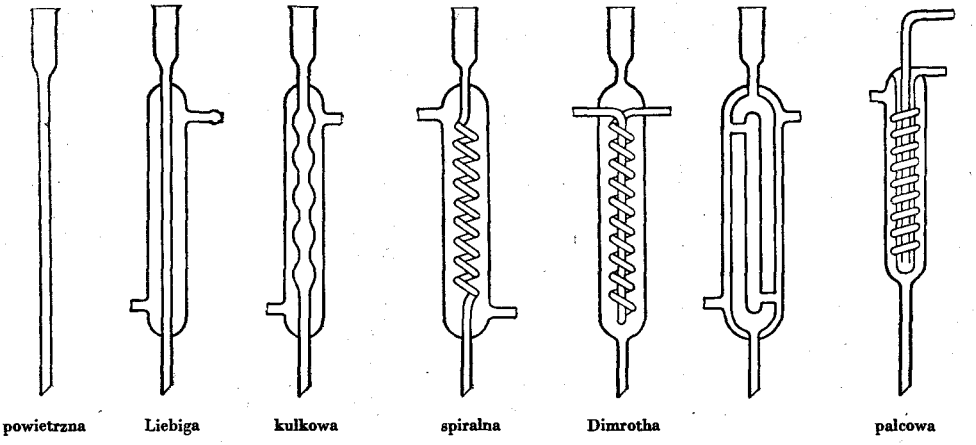
Z retort można destylować wiele związków chemicznych o wysokich temperaturach wrzenia.

Do destylacji można też stosować kolby destylacyjne, tj. kolby mające wtopioną w szyjkę boczną rurkę do odprowadzania par. Zwykle kolby te zatykamy korkiem z termometrem, wskazującym temperaturę pary wrzącej cieczy. Możemy je łączyć za pomocą korków z drugimi kolbami destylacyjnymi chłodzonymi strumieniem wody, używanymi jako odbieralniki. Najczęściej

jednak kolby destylacyjne łączymy z chłodnicami. Ciecze wysokowrzące destylujemy stosując chłodnicę powietrzną — długą rurę chłodzoną otaczającym powietrzem. Częściej posługujemy się chłodnicami chłodzonymi prądem wody wodociągowej. W chłodnicach Liebiga rurka, w której skraplają się pary, jest otoczona płaszczem ochładzanym prądem wody wodociągowej. Używane są też chłodnice z wewnętrzną rurką w kształcie wężownicy (spi-



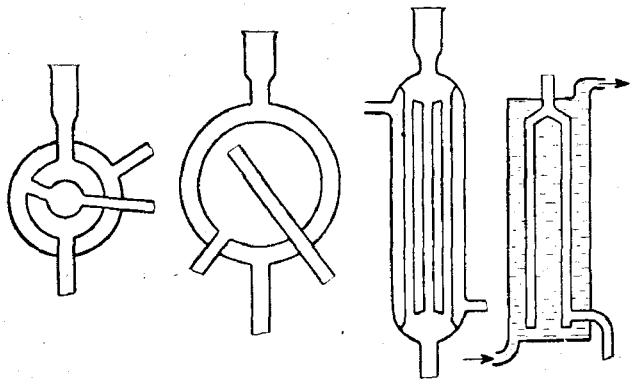
Rys. 34. Kolby destylacyjne



Rys. 35. Chłodnice

ralne). Wewnętrzna rurka może mieć kulkowe rozszerzenia. Takie chłodnice nazywamy kulkowymi; stosujemy je przeważnie jako chłodnice zwrotne, tj. takie, w których skroplona ciecz spływa z powrotem do kolby destylacyjnej. Jako chłodnice zwrotne i destylacyjne służą też inne typy chłodnic: chłodnice palcowate, chłodnice Dimrotha (w których woda płynie wężownicą wewnątrz przestrzeni, w której kondensują się pary). Wyrabiane są także chłodnice o paru rurkach w płaszczu wodnym, chłodnice kuliste o podwójnych ścianach, między którymi płynie woda wodociągowa.

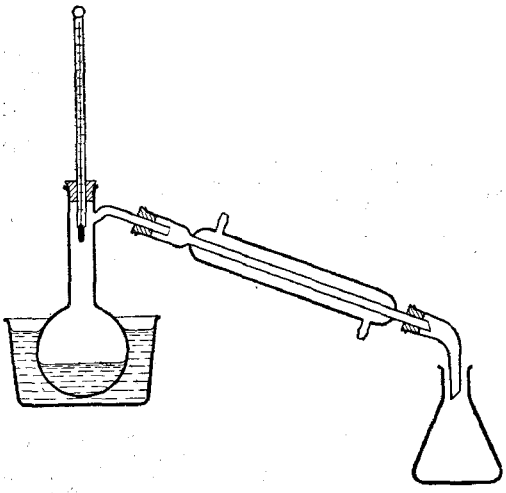
Wewnętrzne rury chłodnic zrobione są zwykle ze szkła, rzadziej — z kwarcu lub porcelany, niekiedy — z metali takich, jak np.: miedź, mosiądz, nikiel. Chłodnice metalowe często są wewnątrz cynowane, ołowiowane, niklowane lub srebrzone. Używane są też rury srebrne i platynowe, a także ołowiane.



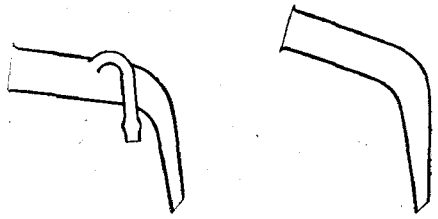
Rys. 36. Chłodnice metalowe

Zewnętrzne płaszcze chłodnic są najczęściej ze szkła, rzadziej z metali (miedzi, mosiądzu, żelaza cynowanego lub niklowanego). Chłodnice kuliste i dzwonowe zwykle wyrabiane są z metalu. Chłodnice zwykle połączone są korkami z odbieralnikami (kolbami zwykłymi, destylacyjnymi, ssawkowymi) często chłodzonymi wodą, wodą z lodem lub lodem z solą.

Oddestylowane ciecze możemy zbierać w kolbach i butelkach. Posługu-



Rys. 37. Urządzenie destylacyjne



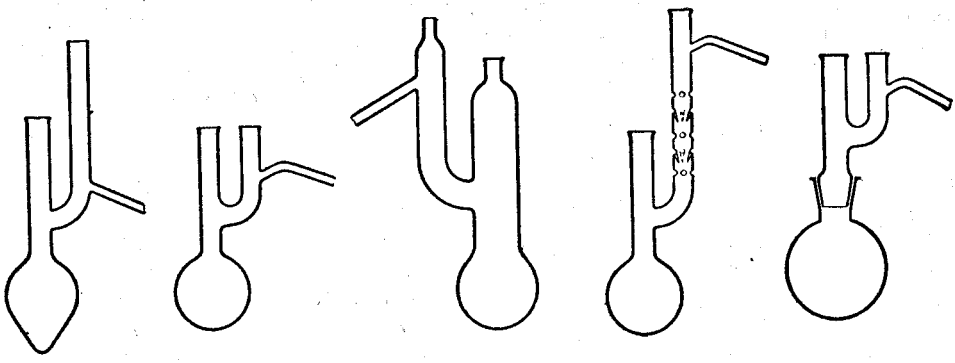
Rys. 38. Nasadki destylacyjne

jemy się wtedy fajkowatymi nasadkami, zwykle zaopatrzonymi w boczną rurkę do odpowietrzania. Nasadki te łączymy korkami z chłodnicami i odbieralnikami.

Używane są też chłodnice (zwykłe i w kształcie wężownic) chłodzone wodą z lodem, lodem z solą lub innymi mieszaninami oziębiającymi (eter, etanol, aceton ze stałym dwutlenkiem węgla).

Zamiast kolb destylacyjnych używane są również zwykłe kolby z nasadkami destylacyjnymi, umocowanymi za pomocą korków lub szlifów.

Większość związków nieorganicznych poddawanych destylacji silnie niszczy korki. Do destylacji ich stosujemy więc kolby ze szlifem. Na kolbę ze szlifem w szyjce nakładamy nasadkę destylacyjną, zamykaną doszlifowanym korkiem szklanym z termometrem. Nasadkę łączymy szlifem z chłodnicą, a tę — szlifami szklanymi z fajkowatą nasadką-łącznikiem i z odbieralnikiem. Aby wrzenie w kolbie zachodziło spokojnie, wrzucamy do niej kawałki szklanych rurek włoskowatych, kawałki porowatej porcelany lub pumeksu.



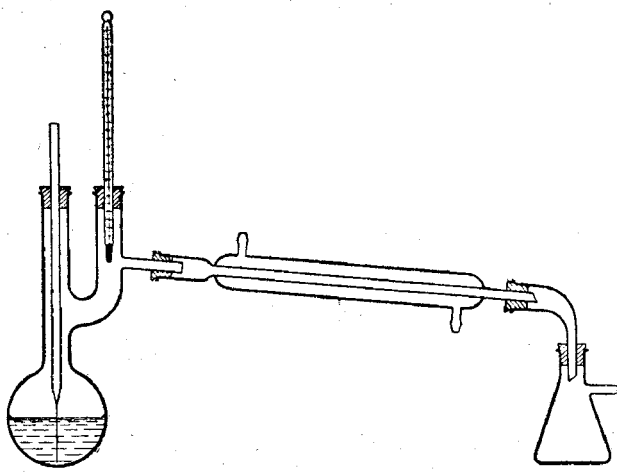
Rys. 39. Kolby Claisena

Niekiedy do destylacji substancji o bardzo wysokiej temperaturze wrzenia stosowane są kolby z szeroką szablowatą rurką boczną, w której gromadzi się destylat.

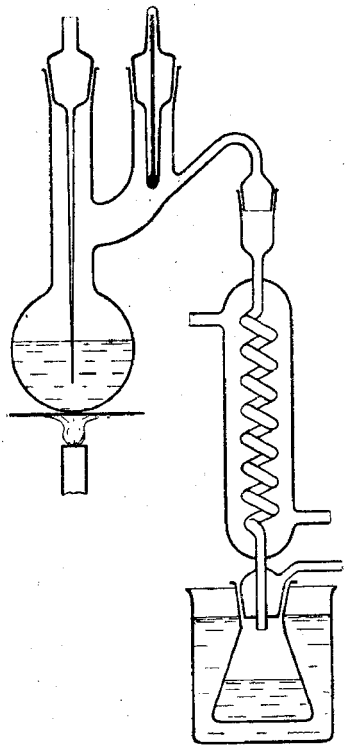
Wiele związków chemicznych destylujemy pod zmniejszonym ciśnieniem; mówimy wtedy (nieściśle) o destylacji pod próżnią. Pozwala to na destylację w niższych temperaturach oraz na lepsze rozdzielenie składników mieszaniny, zwykle bowiem pod zmniejszonym ciśnieniem występują większe różnice w temperaturach wrzenia pojedynczych składników. Do destylacji pod próżnią używamy kolb Claisena, z dwoma szyjkami. Jedną z nich zamykamy korkiem ze szklaną rurką włoskowatą (kapilarą) dochodzącą prawie do dna kolby. Przez tę rurkę podczas destylacji dopływa powolny strumień powietrza lub innego gazu, utrudniający przegrzewanie się cieczy i ułatwiający usuwanie par z kolby do chłodnicy. Na kapilarę nakładamy grubościenną rurkę kauczukową ze ściskaczem śrubowym pozwalającym na regulację dopływu powietrza lub innego gazu. W drugiej szyjce umieszczamy korek z termometrem. Najlepiej nie wkładać termometru bezpośrednio do korka, lecz umieścić w korku kawałek rurki szklanej i do niej wsunąć termometr, umocowując go kawałkiem rurki kauczukowej. Urządzenie to pozwala na łatwą i szybką wymianę termometru bez obawy złamania go.

Kolbę Claisena łączymy z chłodnicą i odbieralnikiem za pomocą korków gumowych. Jako odbieralnik mogą służyć kolbki destylacyjne lub ssawkowe, połączone z pompą próżniową. Można również połączyć chłodnicę z odbieralnikiem za pośrednictwem nasadki-łącznika (tzw. „krówki" lub „pajączka"), która ma boczną rurkę do łączenia z pompą próżniową.

Aparaty do destylacji w próżni mogą mieć zamiast korków szlify szklane. W celu lepszego uszczelnienia połączeń smarujemy szlify kitami żywicznymi lub roztworami niewulkanizowanego kauczuku. Aparat łączymy z „próżnią" za pomocą grubościennych rurek gumowych (próżniowych), najlepiej z elastycznego nieobciążonego



Rys. 40. Aparatura do destylacji próżniowej



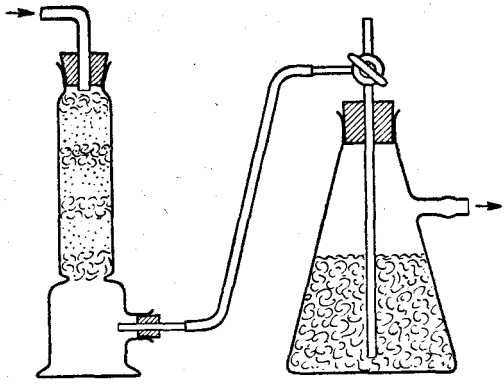
Rys. 41. Aparatura do destylacji próżniowej (na szlifach)

kauczuku, które można uszczelnić impregnując je wazeliną lub parafiną. Ciecze wysokowrzące destylujemy bezpośrednio z kolby do odbieralnika, bez chłodnicy.

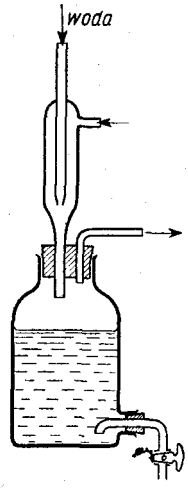
Często podczas destylacji wydzielają się żrące gazy i pary, które działają szkodliwie na pompy próżniowe. Należy więc pomiędzy odbieralnik a pompę włączyć płuczki wypełnione środkami absorbującymi, np. żelem krzemionkowym, węglem aktywowanym, granulowanym wodorotlenkiem sodowym lub wapnem palonym.

Najczęściej w pracowniach otrzymujemy próżnię posługując się pompami wodnymi. W aparatach tych, wykonanych ze szkła lub metalu (mosiądzu, brązu, a najlepiej ze stali kwasoodpornej lub brązu fosforowego), prąd wody wodociągowej wypływający ze zwężonej dyszy do zwężonej rurki porywa powietrze i wytwarza próżnię, której wysokość dochodzi, w zależności od ciśnienia wody wodociągowej i temperatury otoczenia, do kilkunastu milimetrów słupa rtęci.

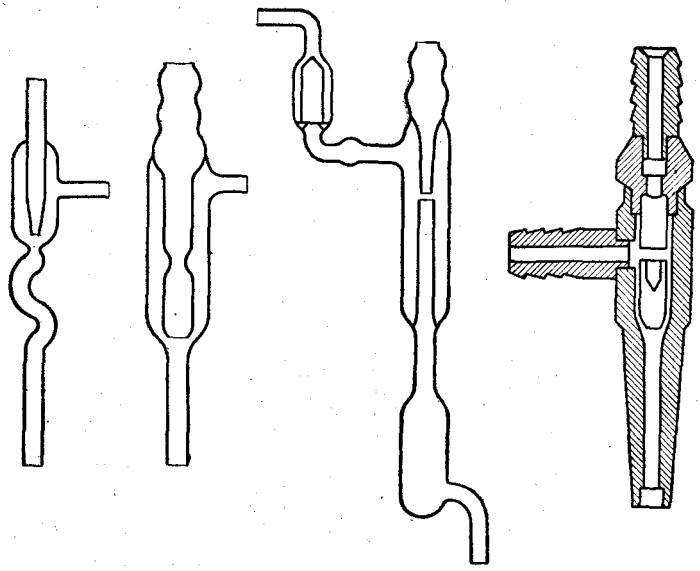
Aby nie nastąpiło przerzucenie wody z pompy do aparatu, łączymy pompę z jednokierunkowymi wentylami (ze szkła lub metalu), nie pozwalającymi na powrót wody z pompy do aparatury. Między pompą a aparatami umiesz-



Rys. 42. Płuczki do pomp



Rys. 43. Urządzenie do ssania i tłoczenia z pompą wodną



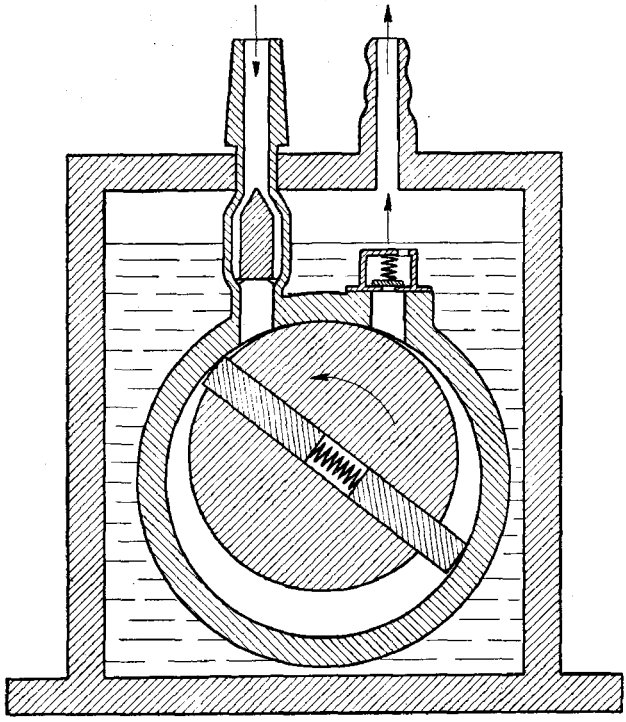
Rys. 44. Pompy wodne

czamy dużą pustą płuczkę (kolbę ssawkową lub butelkę z tubusem), która służy jako flaszka bezpieczeństwa dla wody wracającej z pompy w razie spadku ciśnienia w rurach wodociągowych. Gdy ciśnienie wody w rurach jest zbyt małe (na wyższych piętrach), wówczas zwiększamy je za pomocą hydroforów.

Aby otrzymać większą próżnię, korzysta się w pracowniach z pomp mechanicznych.

Dawniej do tego celu służyły próżniowe pompy tłokowe, poruszane silnikami elektrycznymi, obecnie używane są prawie wyłącznie olejowe pompy rotacyjne.

Te ostatnie składają się z walcowatego rotoru, mającego wcięcie, w którym znajdują się dwie płytki-suwaki odpychane od siebie przez sprężyny. Rotor obraca się na osi, na której jest osadzone koło napędowe połączone pasem



Rys. 45. Pompa olejowa

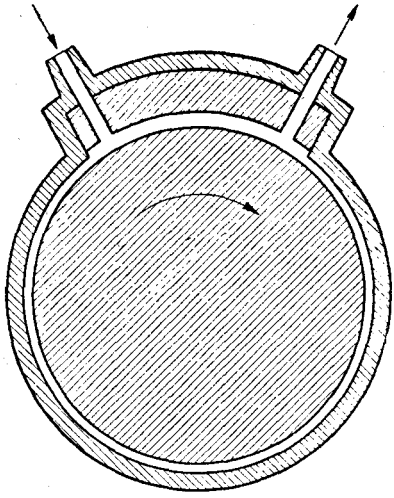
klinowym lub płaskim z silnikiem elektrycznym. Niekiedy oś rotoru jest bezpośrednio sprzężona z wolnobieżnym silnikiem.

Rotor obraca się w cylindrycznym szczelnym statorze; umieszczony jest w nim ekscentrycznie tak, że tylko w jednym miejscu u góry styka się ze ścianami statoru. U góry w statorze są dwa otwory. W jeden z nich jest wkręcona rura do ssania gazów, zabezpieczona wentylem zwrotnym, nie pozwalającym na wessanie oleju z pompy do aparatu, w razie nagłego jej zatrzymania. Rurę łączymy z aparaturą do destylacji próżniowej. Drugi otwór, którym są wydmuchiwane gazy, zaopatrzony jest w klapę wentylową, nie pozwalającą na powrót do pompy uchodzących gazów. Pompa rotacyjna jest zanurzona w wysokowrzącym oleju mineralnym, o małej prężności par, tak,

że gazy wypompowywane są przetłaczane przez warstwę oleju pokrywającą klapę wentylową. Podczas obrotu pompy suwaki rotoru zasysają gaz z aparatury i wyrzucają go przez płytkę wentylową i warstwę oleju na zewnątrz.

Rotacyjne pompy olejowe są bardzo wydajne, mogą w ciągu minuty wypompować dużo gazów, dają więc wysokie próżnie (przy pompach jednostopniowych zwykle 0,1—0,01 mmHg). Wyrabiane są też rotacyjne pompy olejowe wielostopniowe, wytwarzające bardzo wysokie próżnie. Niektóre typy pomp olejowych chłodzone są zewnątrz wodą, aby uchronić je od zagrzania przy dłuższej pracy, powodującego pogorszenie próżni.

Do otrzymywania jeszcze większych próżni używane są pompy molekularne, składające się z walcowatego rotoru szybko obracającego się wewnątrz statoru. Między rotorem a statorem znajduje się mała przestrzeń, w której szybki ruch rotoru powoduje porywanie cząsteczek gazu. W ścianach statoru znajdują się dwa otwory z wmontowanymi rurami; przez jeden z nich gaz jest wsysany, przez drugi — wyrzucany z pompy. Pompy molekularne wymagają próżni wstępnej ok. 0,01 mmHg. Dają one próżnie nawet 0,000001 mmHg, rzadko jednak są używane w pracowniach chemicznych.



Rys. 46. Pompa molekularna

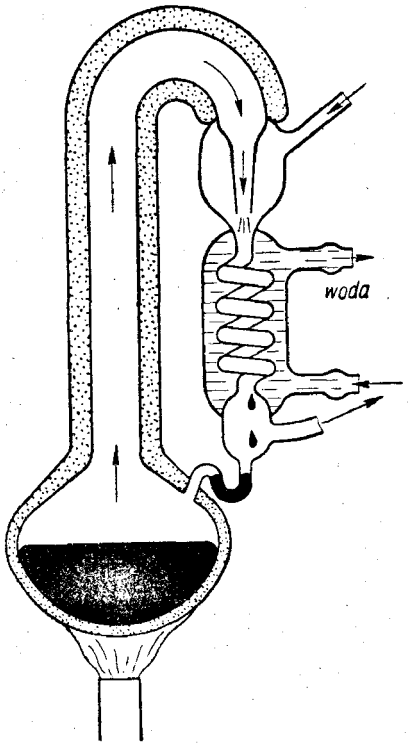
Częściej stosowane są wysokopróżniowe pompy dyfuzyjne, składające się z naczynia z rtęcią ogrzaną do wrzenia. Pary rtęci odprowadzane są rurą, izolowaną azbestem, do dyszy zbudowanej na zasadzie pompy wodnej. Pary te, uchodząc do zwężonej rury, porywają ze sobą cząsteczki gazu i powodują tworzenie się próżni. Następnie pary skraplają się w chłodnicy wodnej, a porwany z nimi gaz jest wysysany z aparatu boczną rurką przez pompę olejową lub wodną, dającą próżnię wstępną. Próżnia wstępna musi być niższa od 30 mmHg. Skroplona rtęć wraca przez syfon do zbiornika, w którym wrze. Dyfuzyjne pompy są zwykle wykonane ze szkła lub ze stali (najlepiej kwasoodpornej lub nierdzewnej), napełnione są najczęściej rtęcią, niekiedy — wysokowrzącymi olejami i innymi substancjami organicznymi, np. ftalanem butylu. Te ostatnie wymagają parumilimetrowej próżni wstępnej. Pompy dyfuzyjne, w zależności od konstrukcji i od próżni wstępnej, dają próżnię 0,00001—0,00000001 mmHg.

Używane są też wielostopniowe pompy dyfuzyjne (przez połączenie kilku pomp szeregowo), które oczywiście dają większe próżnie.

Do pomiaru próżni stosowane są manometry. Rzadko w pracowniach

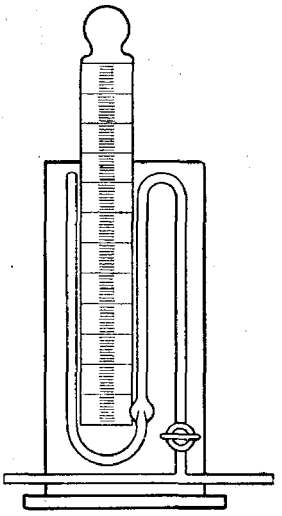
używamy manometrów (wakuumetrów) metalowych. Są to płaskie puszki z metali elastycznych, lub płaskie rurki metalowe zalutowane z jednej strony, zgięte w sierp. Pod wpływem próżni puszki ulegają wklęśnięciu, a rurki zginają się; zginanie i wklęśnięcie jest oznaczone na skali przez odpowiednie wskazówki.

Częściej używane są skrócone manometry rtęciowe. Są to zalutowane z jednej strony rurki szklane w kształcie litery U, wypełnione na gorąco i w próżni rtęcią. Po połączeniu z aparatem, w którym wytwarzamy próżnię, rtęć opada w zamkniętym ramieniu rurki, a różnica poziomów rtęci w obu ramionach, mierzona ruchomą skalą (najlepiej lustrzaną w celu uniknięcia błędu paralaksy), jest równa ciśnieniu (w mmHg) panującemu w aparacie.



Rys. 47. Dyfuzyjna pompa rtęciowa

Do pomiarów próżni mniejszych od 1 mmHg służą manometry Mac Leoda. Manometr tego typu składa się z bańki szklanej V, zakończonej zatopioną cienką rurką szklaną o przekroju x. Bańka V jest wlutowana do rury manometrycznej b połączonej z próżnią i mającej odgałęzienie a, ułatwiające odczytanie poziomów rtęci. Od dołu rura manometryczna połączona jest grubościenną rurką kauczukową ze zbiornikiem rtęci K (lub szlifem z naczyniem szklanym zawierającym rtęć).



Rys. 48. Manometr rtęciowy

Przy pomiarze ciśnienia zbiornik K opuszczamy tak nisko, aby bańka V opróżniła się z rtęci, następnie podnosimy go, aż poziom rtęci w a, b będzie wyższy niż w kapilarze bańki. Różnica dwóch poziomów h jest podstawą do obliczenia ciśnienia panującego w aparacie — ze wzoru

$$p(\mathrm{mmHg}) = k \cdot h^2,$$

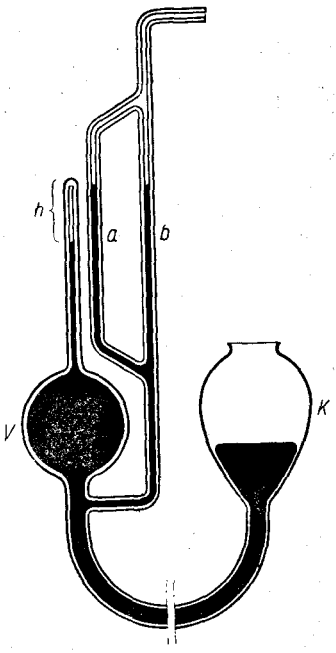
gdzie k jest stałą aparatu, obliczoną ze wzoru $k = x^2/4v$ (x — średnica kapilary bańki, v — objętość bańki w mililitrach).

Manometr Mac Leoda daje dobre wyniki dla suchych gazów. W razie

obecności par w badanych gazach wyniki są za niskie, pary bowiem skraplają się w kapilarze bańki.

Skonstruowane zostały uproszczone manometry niskociśnieniowe, oparte na zasadzie Mac Leoda, skalibrowane w porównaniu z manometrem Mac Leoda. Aparaty te są łatwiejsze w obsłudze i wymagają mniej rtęci do napełnienia. Najczęściej używane są manometry obrotowe: Meyerena, Edwardsa, Mozera i Gedego.

Mieszaninę cieczy o różnych temperaturach wrzenia możemy rozdzielić za pomocą destylacji frakcyjnej, pod zwykłym ciśnieniem lub w próżni, zbierając kolejno frakcje wrzące w pewnych granicach temperatur. Następnie poszczególne frakcje ponownie rozdestylowujemy osobno, aż wydzielimy z nich substancje wrzące w granicach dwóch, trzech stopni. Metoda ta jest kłopotliwa i połączona z dużymi stratami materiału.



Rys. 49. Manometr Mac Leoda

Do tego samego celu dochodzimy szybciej, stosując kolumny destylacyjne. Najprostszymi kolumnami destylacyjnymi są zwykłe nasadki destylacyjne różnej wysokości. W górnej części nasadki gromadzą się pary związku o niższej temperaturze wrzenia (łatwiej lotnego), na dole — mniej lotne. Nasadki możemy odizolować od otoczenia (aby nie traciły ciepła) owijając je sznurami azbestowymi lub bawełnianymi.

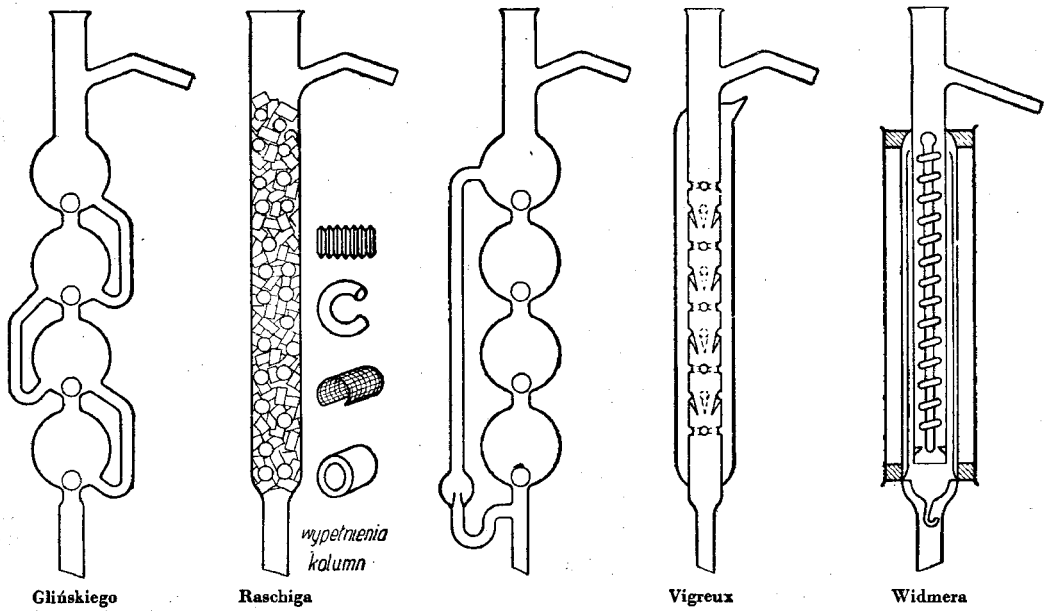
Częściej niż nasadki używane są deflegmatory różnego typu. Deflegmatory włącza się pomiędzy kolbę destylacyjną a chłodnicę.

Najlepsze wyniki rozdziału cieczy otrzymujemy w kolumnach destylacyjnych zraszanych od góry kondensującą się cieczą. Dobry aparat do destylacji frakcyjnej składa się więc z kolby (w której wrze ciecz) połączonej z kolumną, w której pary płyną do góry, a skroplona ciecz spływa na dół. Następuje wówczas wymiana składników między tymi dwoma fazami. Spływająca ciecz pochłania z par składniki wyżej wrzące, a u góry kolumny gromadzą się pary składnika niżej wrzącego, które uchodzą do dalszej części aparatu.

Na kolumnę nakładana jest nasadka o dwóch szyjkach. W jednej szyjce umieszczona jest mała chłodnica zwrotna, w której kondensują się pary składnika wyżej wrzącego (na ciecz niezbędną do zraszania kolumny), w drugiej — termometr wskazujący temperaturę pary destylującego składnika. Szyjka do termometru ma boczną rurkę łączącą ją z chłodnicą.

Wymiana między parą a zraszającą cieczą powinna odbywać się w kolumnie w możliwie jednakowych warunkach i na możliwie największej powierzchni. Podczas wymiany kolumna nie powinna tracić ciepła na zewnątrz.

Z tych względów kolumny otaczamy płaszczami ochronnymi z rur szklanych, a niekiedy nawet płaszcz zlutowujemy z kolumną i wypompowujemy powietrze z przestrzeni między kolumną a płaszczem oraz srebrzymy płaszcz wewnątrz, aby ograniczyć straty ciepła do minimum.

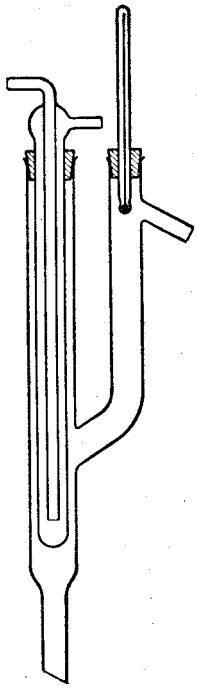


Rys. 50. Deflegmatory

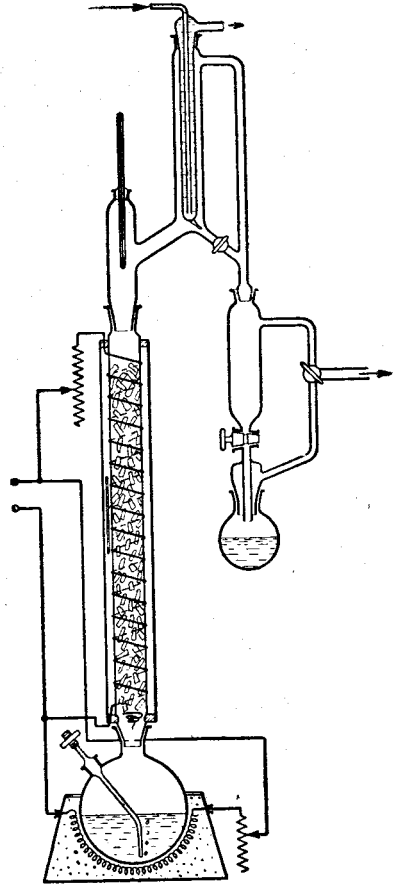
W większości przypadków wystarczy odizolować kolumny azbestem (sznurem azbestowym) z zewnątrz. Na kolumnę, po odizolowaniu jej azbestem, nawijamy drut oporowy i osłaniamy zewnątrz płaszczem z rury szklanej. Drut łączymy ze źródłem prądu i regulujemy (opornicą lub transformatorem) natężenie prądu tak, aby kolumna była ogrzana do temperatury wrzenia najniżej wrzącego składnika destylowanej mieszaniny.

Wnętrze kolumn napełniamy kawałkami pociętej rurki szklanej, porcelanowej lub metalowej (pierścienie Raschiga), kawałkami powyginanego ślimakowato pręta szklanego lub metalowego (niklowego lub ze stali kwasoodpornej), małymi siodełkami z dość gęstej siatki metalowej lub wkładamy do wnętrza kolumny spirale z pręta szklanego (kolumny Widmera, Younga, Duftona) — aby zwiększyć powierzchnię zetknięcia się par ze zraszającą cieczą.

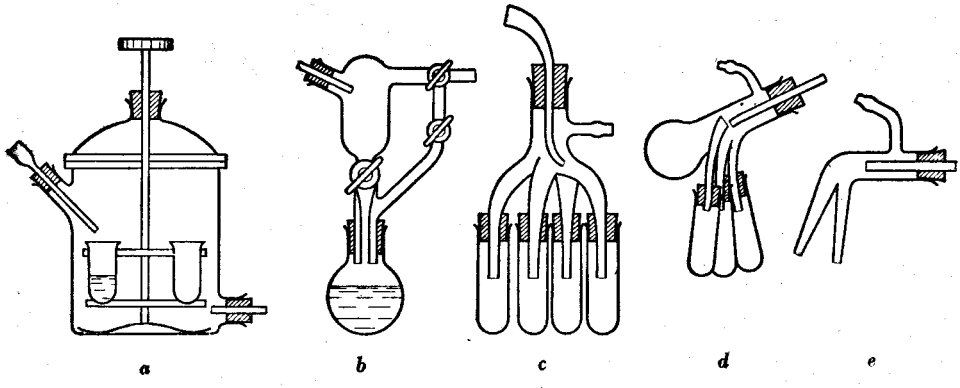
Używane są też kolumny Vigreux, które otrzymujemy przez nagrzewanie rury szklanej małym płomykiem dmuchawki, a po zmięknięciu szkła wtłaczamy szkło do środka rury ku dołowi wnętrza rury. Kolumny te często



Rys. 51. Nasadka kolumn destylacyjnych



Rys. 52. Kolumna destylacyjna próżniowa



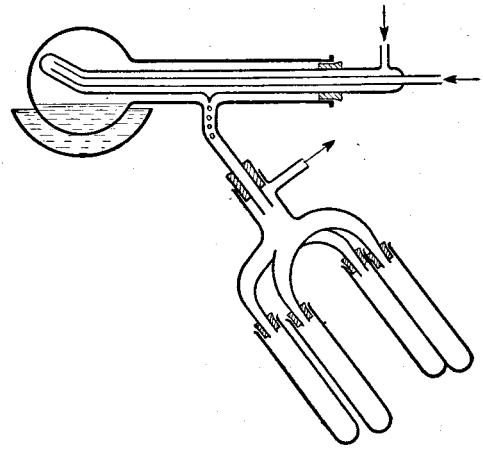
Rys. 53. Odbieralniki próżniowe:

a — Brühla, *b* — Anschütza, *c*, *d*, *e* — „gęsie łapki"

są wlutowane bezpośrednio do kolb destylacyjnych jako drugie ramię kolb Claisena.

Znajdują się również w użyciu kolumny destylacyjne (Glińskiego) zbudowane na zasadzie przemysłowych kolumn półkowych, mające kuliste rozszerzenia i zwężenia zamknięte od dołu kulkami szklanymi. Rozszerzenia podczas destylacji wypełniają się skondensowaną cieczą, przez którą przepływają, płucząc się, pary destylowanej mieszaniny.

U góry kolumn zakłada się nasadki pozwalające na dokładne dawkowanie cieczy zraszającej kolumnę i dokładny rozdział destylowanej frakcji na część zbieraną i część zużytkowaną na zraszanie.



Rys. 54. Destylacja cząsteczkowa

Aparaty do destylacji frakcyjnej mogą być łączone korkami lub za pomocą szlifów szklanych; te ostatnie przedstawiają większą wartość w preparatyce nieorganicznej.

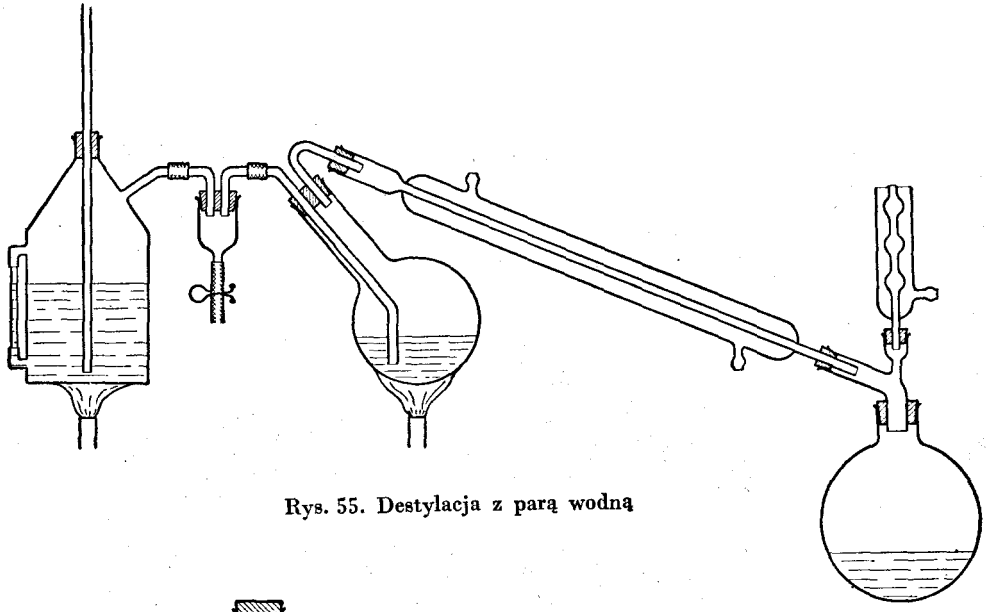
Destylację frakcyjną często prowadzi się w próżni. Do zbierania pojedynczych frakcji używane są specjalne odbieralniki próżniowe, pozwalające na zbieranie frakcji w próżni bez przerywania destylacji. Stosowane są więc odbieralniki Brühla, nasadki odbieralnikowe zwane „gęsimi łapkami" („krówki", „pajączki"), nasadki Anschütza wraz z licznymi modyfikacjami.

Substancje o bardzo wysokiej temperaturze wrzenia można oczyścić przez tzw. destylację cząsteczkową (molekularną). Warunkiem prowadzenia destylacji molekularnej jest przede wszystkim wysoka próżnia, rzędu 0,001 mmHg, a ponadto mała odległość (1—2 cm) między powierzchnią destylowanej cieczy a silnie chłodzoną powierzchnią (nawet ciekłym powietrzem), na której się ciecz kondensuje.

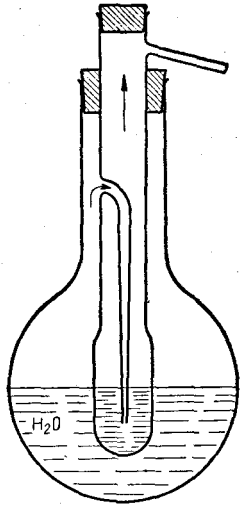
W tych warunkach można destylować wiele związków chemicznych w temperaturze o 200—300° niższej od ich temperatury wrzenia.

Najprostszy aparat do destylacji molekularnej przedstawiony jest na rysunku 54. Składa się on z poziomo umieszczonej kolby destylacyjnej, do której na szlifie szklanym wkłada się chłodnicę palcową ochładzaną prądem wody z lodu. Na ścianie chłodnicy naprzeciw rurki bocznej kolbki znajduje się uwypuklenie, z którego ściekają do odbieralnika krople cieczy kondensującej się na chłodnicy. Rurka boczna kolbki jest połączona szlifem z odbieralnikiem. Wszystkie szlify są smarowane żywicą gliptalową o bardzo niskiej prężności par.

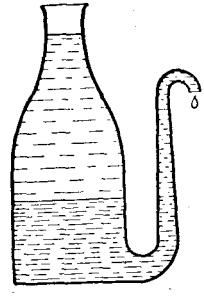
W laboratoryjnej technice nieorganicznej rzadko stosujemy destylację



Rys. 55. Destylacja z parą wodną



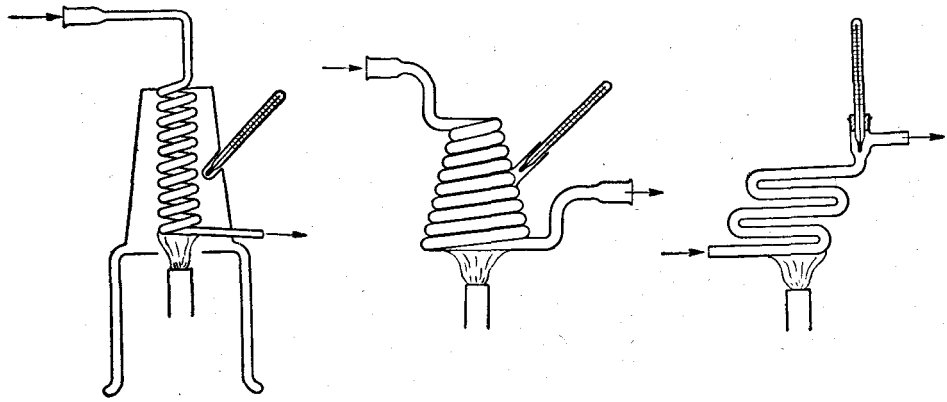
Rys. 56. Mikrodestylacja z parą



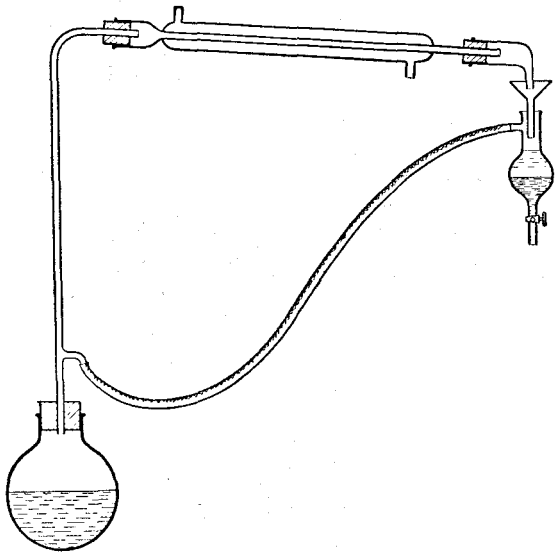
Rys. 57. Flaszka florentyńska

z parą wodną. Aparatura do tego celu składa się z miedzianego kociołka do wytwarzania pary, kolby destylacyjnej, długiej chłodnicy, o dużej powierzchni chłodzącej, i odbieralnika. Kociołek połączony jest z kolbą za pomocą rurki szklanej sięgającej prawie dna kolby destylacyjnej. Odbieralnik w przypadku dużej lotności destylowanych substancji, zabezpieczony jest od strat chłodnicą zwrotną. Ciecze lżejsze od wody zbiera się w tzw. flaszkach florentyńskich, w których następuje automatyczne oddzielanie wody od destylatu.

Destylację można też prowadzić z przegrzaną parą wodną, którą przepuszczamy najpierw przez spiralę (przegrzewacz) z rurki miedzianej, ogrzewaną do żądanej temperatury (gazem lub elektrycznie), następnie przez łapacz wody i dopiero wprowadzamy do kolby destylacyjnej.



Rys. 58. Przegrzewacze do pary

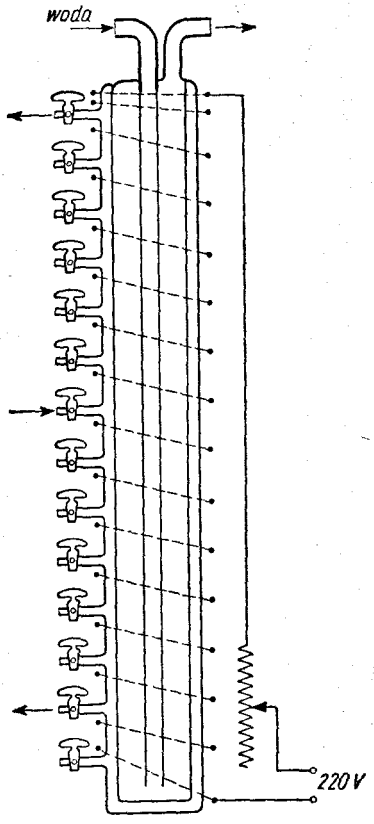


Rys. 59. Destylacja z parą wodną metodą ciągłą (cieczy cięższej od wody)

Destylację z parą wodną i przegrzaną parą wodną można też prowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem. Dopływ pary do kolby destylacyjnej regulujemy wówczas ściskaczem śrubowym założonym na wąż gumowy doprowadzający parę.

Do destylacji z parą wodną można też ciągle korzystać z tej samej ilości wody, zawracając ją z odbieralnika do kolby za pomocą urządzenia syfonowego.

Dokładny rozdział par można przeprowadzić za pomocą dyfuzji termicznej. Aparat do dyfuzji termicznej składa się z długiego cylindra ze szkła Pyrex (długości 150 cm). W ścianie cylindra znajduje się 10 wtopionych rurek szklanych, zamykanych kurkami, do pobierania próbek rozdzielanych par. Cylinder, owinięty drutem oporowym izolowanym azbestem, jest ogrzewany w stałej temperaturze.



Rys. 60. Aparat do dyfuzji termicznej

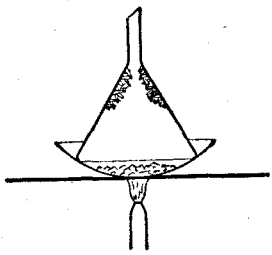
Wewnątrz cylindra na szlifie szklanym umieszczona jest palcowa chłodnica wodna, przez którą przepuszczamy prąd wody tak, aby jej temperatura była o dziesięć stopni niższa u dołu chłodnicy niż u góry. Chłodnica znajduje się bardzo blisko wewnętrznych ścian cylindra (odległość między ścianami a chłodnicą wynosi 0,027 cm). Badane gazy lub pary wprowadzamy przez jedną ze środkowych rurek bocznych do cylindra. Aparat podgrzewamy i ochładzamy. W wąskiej przestrzeni między ścianami chłodnicy i cylindra odbywa się dyfuzja termiczna, pozwalająca na rozdział różnych par (które można pobierać z różnych poziomów cylindra). Metodą tą można nawet rozdzielić lotne związki chemiczne różnych izotopów.

Niektóre związki chemiczne mają zdolność do sublimacji, tj. przy ogrzewaniu przechodzą ze stanu stałego w parę nie ulegając przedtem stopieniu, a po ochłodzeniu wydzielają się w postaci krystalicznej. Takie związki możemy oczyścić (rozdzielić) drogą sublimacji.

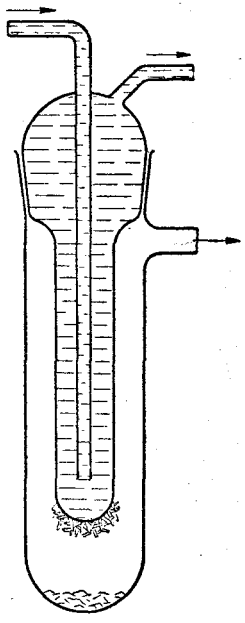
Na małą skalę można przeprowadzić sublimację umieszczając substancję na szkiełku zegarkowym przykrytym drugim szkiełkiem. Dolne szkiełko ostrożnie ogrzewamy mikropalnikiem na płytce azbestowej; po upływie pewnego czasu otrzymujemy na górnym szkiełku kryształki związku, który przesublimował.

Na większą skalę prowadzi się sublimację, w prądzie gazów, z rur szklanych lub retort do odbieralników, z kolb stożkowych do zlewek albo też z parownic do lejków.

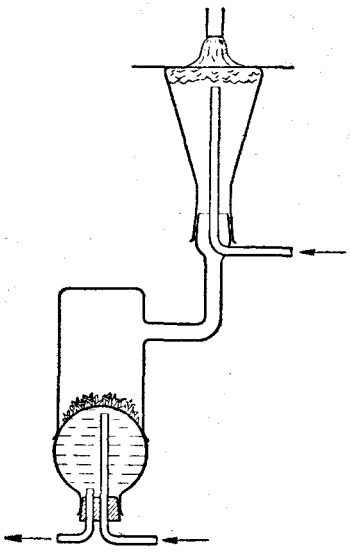
Sublimację można również prowadzić w próżni. Do tego celu używane są probówki z wtopioną boczną rurką, połączone za pomocą szlifu z palcowatą chłodnicą wodną. Substancję przeznaczoną do sublimacji umieszczamy w probówce, z której wypompowujemy powietrze i podgrzewamy od dołu. Sublimat osiada na ścianach chłodnicy, skąd zbieramy go po skończonej sublimacji.



Rys. 61. Sublimacja z użyciem lejka



Rys. 63. Sublimacja w próżni



Rys. 62. Aparat do sublimacji

W podobny sposób zbudowane są aparaty używane do sublimacji na większą skalę.

Aby wydzielić z roztworu substancje nielotne, odparowujemy roztwory pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym (w „próżni"). Odparowywanie pod ciśnieniem atmosferycznym odbywa się w płaskich miskach (parownicach) z porcelany, szkła, niklu, stali kwasoodpornej, srebra, platyny, miedzi lub kwarcu. Używane są też parownice żelazne emaliowane oraz parownice z plastyków.

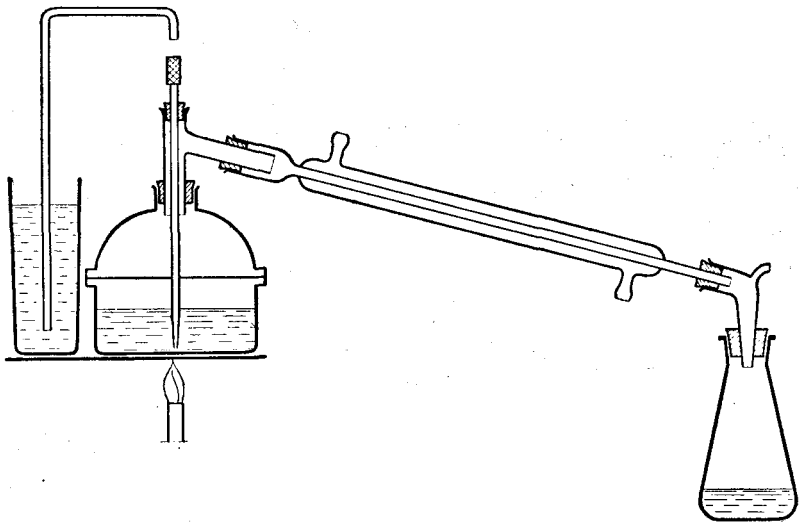
Parownice ogrzewamy na łaźniach wodnych lub olejowych. Aby ciecz parowała prędzej, umieszczamy nad parownicą wentylator elektryczny lub przepuszczamy nad nią prąd gorącego powietrza z elektrycznego osuszacza do włosów (foen).

Roztwory wrażliwe na wyższą temperaturę zagęszczamy wstawiając je do eksykatora z kwasem siarkowym, który powoli pochłania z nich wodę. Mo-

żemy też pozostawić je w parownicach lub w płaskich szklanych krystalizatorach na powietrzu w ciepłym miejscu. Po paru dniach roztwór będzie zagęszczony do krystalizacji.

Roztwory można też zagęszczać pod zmniejszonym ciśnieniem, umieszczając je w kolbie destylacyjnej połączonej z wydajną chłodnicą i z odbieralnikiem połączonym z pompą próżniową. W miarę wyparowywania rozpuszczalnika wsysamy nowy przez rurkę włoskowatą doprowadzającą powietrze do kolby destylacyjnej.

W aparacie takim można też zagęszczać roztwory pod ciśnieniem atmosferycznym. Kolbę destylacyjną zamykamy wówczas korkiem z wkraplaczem,



Rys. 64. Aparat Hausmanna

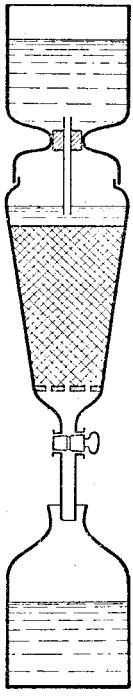
z którego wkraplamy roztwór do kolby w miarę odparowywania rozpuszczalnika.

Zamiast kolb używany jest do odparowywania w próżni aparat Hausmanna, składający się z miski porcelanowej lub szklanej z doszlifowaną półkulistą pokrywą z tubusem. W tubusie za pomocą korka kauczukowego umocowana jest nasadka destylacyjna połączona z chłodnicą. Do dna naczynia dochodzi rurka włoskowata doprowadzająca powietrze. Pokrywa przylega do miski szlifowaną powierzchnią; połączenie to może być też uszczelnione krążkiem kauczuku.

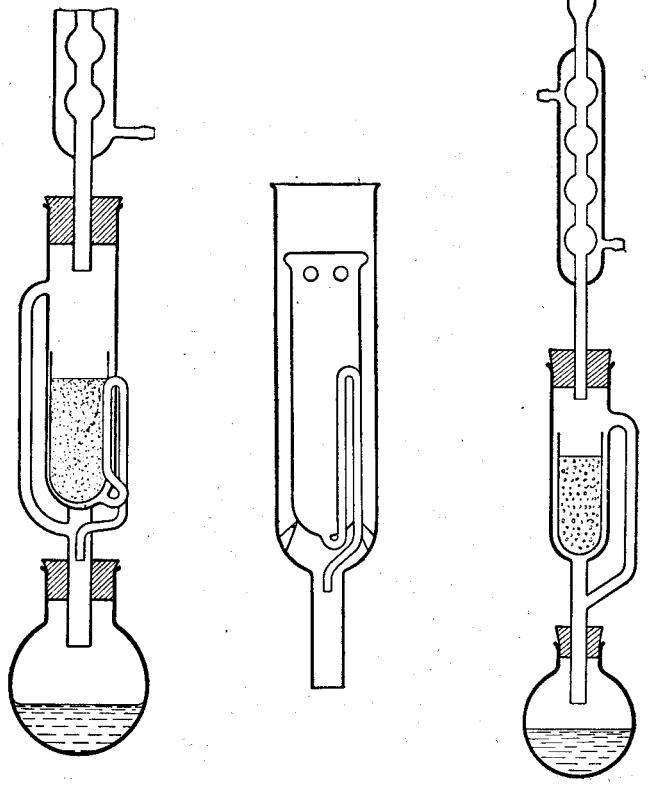
Związki ulegające rozkładowi pod wpływem ogrzewania możemy zagęszczać w parownicach przepuszczając nad ich powierzchnią prąd ciepłego powietrza z osuszacza do włosów.

Za pomocą różnych rozpuszczalników możemy z mieszaniny związków wydzielać poszczególne składniki, korzystając z różnic ich rozpuszczalności.

Substancje stałe ekstrahujemy rozpuszczalnikami (np. wodą, etanolem, metanolem, acetonem, eterem, benzenem, dwusiarczkiem węgla, chloroformem i in.) w tzw. perkolatorach. Są to stożkowate naczynia ze szkła lub



Rys. 65.
Perkolator

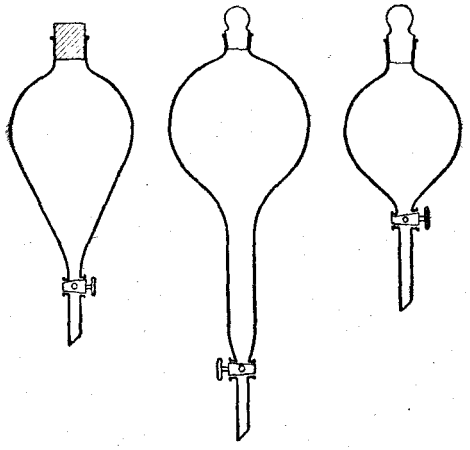


Rys. 66. Aparaty Soxhleta

metalu, mające u dołu kurek (szklany lub metalowy), zamykane pokrywą. Na dno perkolatora kładziemy dziurkowaną płytę porcelanową, lub porowatą płytę szklaną, następnie krążek z bibuły, wypełniamy perkolator drobno pośrutowanym surowcem i rozpuszczalnikiem i zamykamy pokrywą (z tubusem lub bez).

Po upływie doby otwieramy kurek u dołu, aby z perkolatora powoli wypływał roztwór (wyciąg), równocześnie od góry doprowadzamy świeże porcje rozpuszczalnika.

Do ekstrakcji substancji stałych w temperaturze wyższej używane są najczęściej aparaty Soxhleta. Składają się one z trzech elementów połączonych zazwyczaj szlifami: kolby ekstrakcyjnej, gdzie wrze i paruje rozpuszczalnik, właściwego ekstratora, w którym umieszczamy gilzę (z bibuły, z porowatego szkła lub ze szkła z dnem z porowatego szkła), wypełnioną surowcem przeznaczonym do ekstrahowania, oraz chłodnicy zwrotnej, w której kondensują się pary rozpuszczalnika i ściekają na surowiec w gilzie. Dzięki urządzeniu syfonowemu ekstraktor po napełnieniu rozpuszczalnikiem opróżnia się automatycznie (rozpuszczalnik spływa do kolby).



Rys. 67. Rozdzielacze

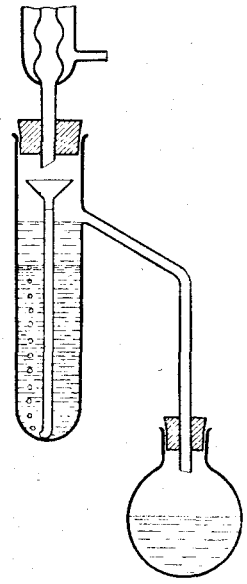
Używane są też ekstraktory Soxhleta z gilzą ogrzewaną parami rozpuszczalnika. Ekstrakcja odbywa się wtedy prędzej, zazwyczaj bowiem rozpuszczalność substancji wzrasta z temperaturą.

Niekiedy używane są ekstraktory bez urządzenia syfonowego.

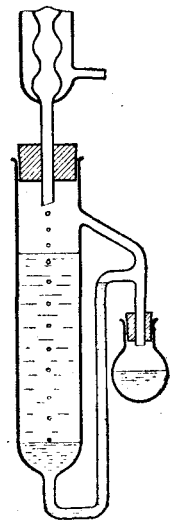
W preparatyce nieorganicznej rzadziej używane są perkolatory lub aparaty Soxhleta, w których czynnikiem ekstrahującym są rozpuszczalniki nie mieszające się z wodą — lżejsze od wody (eter, eter naftowy, ligroina, benzen, toluen, ksylen) lub cięższe od niej (chloroform, trójchloroetylen, dwusiarczek węgla, dwuchloroetan, czterochlorek węgla, fenol i in.). Ekstrakcja ta jest możliwa, gdy związek chemiczny wybitnie różni się rozpuszczalnością w rozpuszczalniku w porównaniu z wodą, i przebiega tym szybciej, im większy jest jego współczynnik rozdziału między wodą i rozpuszczalnikiem.

Najczęściej wodny roztwór jakiegoś związku wstrząsamy z jakimś innym rozpuszczalnikiem w grubościennym rozdzielaczu przez parę minut ręcznie lub na trzęsawce, odstawiamy na pewien czas do odstania i zlewamy warstwę rozpuszczalnika. Czynność tę powtarzamy parokrotnie (zwykle 3—4 razy), aż próbka rozpuszczalnika z ostatniej ekstrakcji nie pozostawi osadu po odparowaniu na szkiełku zegarkowym. Ciecze używane do ekstrakcji nie powinny zawierać osadów i koloidów, które powodują emulgowanie cieczy i trudny rozdział ich na warstwy. Po ekstrakcji otrzymujemy roztwory, które suszymy dodając do nich pewne ilości środków absorbujących wodę, jak np. bezwodny siarczan sodowy, siarczan magnezowy lub wapniowy, bezwodny chlorek wapniowy itp. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymujemy odpowiedni związek chemiczny.

Ekstrahowanie cieczy można też prowadzić w sposób ciągły w aparatach zwanych perforatorami. Inaczej są zbudowane perforatory dla cieczy lżejszych od wody, inaczej dla cięższych (por. rys. 68 i 69). W kolbie połączonej z nasadką z chłodnicą zwrotną wrze rozpuszczalnik; destylat po skropleniu się w chłodnicy zwrotnej ścieka do specjalnych lejków i przechodzi przez sitka z małymi otworami lub przez płyty ze szkła porowatego, gdzie rozpyla się na małe kuleczki, które potem przechodzą przez ekstrahowany wodny roztwór i gromadzą się na ciecz wracającą urządzeniem ysfonowym do kolby. Urządzenia te pozwalają na ciągły przepływ rozdrobnionego rozpuszczalnika przez roztwór wodny. Większe aparaty zaopatrzone są w mieszadła, powodujące powstanie emulsji rozpuszczalnika w ekstrahowanym roztworze.



Rys. 68. Perforator do cieczy lżejszych od wody



Rys. 69. Perforator do cieczy cięższych od wody

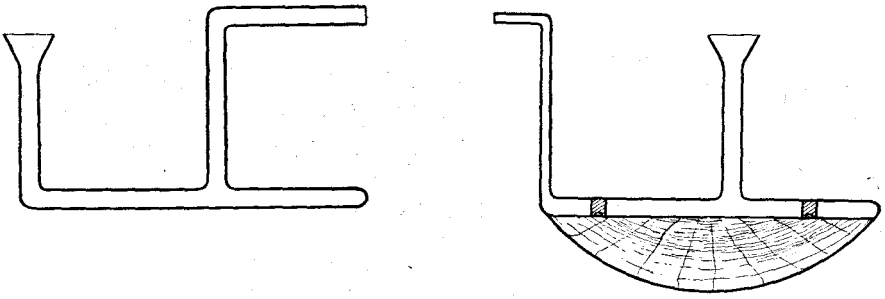
Zbudowano bardzo wiele modeli perforatorów. Niektóre z nich mają budowę podobną do aparatów Soxhleta, inne przypominają kolumny rektyfikacyjne, używane do destylacji frakcyjnej.

Do dokładnego rozdzielania paru składników rozpuszczonych w wodzie stosuje się ekstrakcję rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą, metodą przeciwprądu. Ekstraktory przeciwprądowe składają się z wielu elementów ekstrakcyjnych ze szkła, ustawionych równolegle w drewnianych statywach (kołyskach, wytrząsaczach wahadłowych) służących do równoczesnego mieszania obu cieczy. W osobnym statywie drewnianym znajdują się probówki ustawione w taki sposób, że jednym ruchem można do nich przelewać ciecze z wszystkich rurek ekstrakcyjnych.

Najczęściej używany model elementu ekstrakcyjnego składa się z zatopionej rurki, zakończonej małym rozszerzeniem lejkowatym, zgiętej jak litera L. W środku rurki wtopiona jest rurka L, służąca do odlewania jednej z niemieszających się cieczy (rozpuszczalników).

Do aparatu ułożonego poziomo nalewamy przez lejkowate rozszerzenie najpierw rozpuszczalnik tak, że wypełnia on dolną część aparatu, zatopioną aż do miejsca przylutowania bocznej rurki odpływowej (w położeniu pionowym aparatu). Następnie również w pozycji poziomej aparatu dodajemy taką samą objętość drugiej cieczy, po czym kołyszemy aparat przez parę minut

(25 razy) w położeniu poziomym, aby ciecze dobrze wymieszać. Przechylamy aparat w położenie pionowe i boczną rurką wylewamy do probówki lżejszą ciecz, którą wlewamy do następnej rurki baterii aparatów, i powtarzamy tę czynność po raz drugi. W ten sposób tę samą lżejszą ciecz możemy przepro-



Rys. 70. Ekstraktory przeciwprądowe

wadzić przez wszystkie elementy ekstrakcyjne baterii aparatów, wypełnione cieczą cięższą.

Przez odparowywanie otrzymanych wyciągów możemy otrzymać poszczególne składniki mieszaniny oczyszczone.

Metoda ekstrakcji przeciwprądowej znalazła duże zastosowanie w preparatyce biochemicznej i organicznej; w preparatyce nieorganicznej czynione są dopiero pierwsze próby.

KRYSTALIZACJA

Większość związków chemicznych można wydzielić i oczyścić drogą krystalizacji. Najłatwiej można krystalizować związki chemiczne wykazujące różną rozpuszczalność w różnych temperaturach. Zazwyczaj stały związek chemiczny rozpuszczamy w rozpuszczalniku w podwyższonej temperaturze, otrzymując roztwór nasycony, który sączymy na gorąco; po ochłodzeniu roztworu związek wytrąca się w postaci krystalicznej.

Roztwory rozcieńczone zagęszczamy, co również powoduje wytrącanie się krystalicznego osadu. Niekiedy rozpuszczamy związek chemiczny w jednym rozpuszczalniku i do otrzymanego roztworu dodajemy takiego drugiego mieszającego się z pierwszym rozpuszczalnika, w którym dany związek rozpuszcza się znacznie gorzej. Wówczas wytrąca się krystaliczny osad.

Przy szybkim chłodzeniu i szybkim wytrącaniu otrzymujemy małe kryształy, przy chłodzeniu powolnym i powolnym wytrącaniu — duże kryształy. Bardzo duże kryształy otrzymujemy przy powolnym odparowywaniu roztworów w ciągu paru dni w temperaturze pokojowej bądź, w przypadku roztworów wodnych, w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Mieszanie przesyconych roztworów, pocieranie prętem szklanym o ściany naczynia przyspiesza krystalizację. Przyspiesza ją również dodanie do roztworu paru kryształków („zarodków") krystalizowanej substancji („zaszczepienie roztworu").

Drogą krystalizacji możemy rozdzielić mieszaninę kilku substancji o różnej rozpuszczalności. Roztwór mieszaniny zagęszczamy i chłodzimy. Najpierw krystalizuje związek najmniej rozpuszczalny, potem kolejno związki coraz lepiej rozpuszczalne (krystalizacja frakcyjna). Pojedyncze frakcje kryształów odsączamy osobno i przemywamy je rozpuszczalnikiem. Zwykle badamy identyczność i czystość danej frakcji kryształów; oglądamy je pod mikroskopem i sprawdzamy, czy mają charakterystyczną postać krystaliczną, różną od frakcji następnych, co zwykle ma miejsce. Czystość frakcji kontrolujemy przeprowadzając reakcje chemiczne charakterystyczne dla nich i oznaczając stałe fizyczne.

Otrzymane kryształy odsączamy przez lejki z porowatym dnem, lejki sitowe (lub zwykłe, przez bibułę), wyciskamy je korkami szklanymi lub kauczukowymi albo za pomocą płatów z cienkiego kauczuku.

Kryształy wyjmuje się z lejka szpatelkami z porcelany, szkła, niklu lub stali kwasoodpornej i suszy je. Możemy je osuszyć przez wyciskanie bibułą lub wyciskanie i rozcieranie na talerzach i płytach z porowatej wypalonej glinki (fajansu, porcelany), która pochłania rozpuszczalnik.

Krystalizację najczęściej przeprowadza się w zlewkach i parownicach, niekiedy zaś w płaskich, niskich i szerokich naczyniach cylindrycznych ze szkła — krystalizatorach.

CHŁODZENIE

Wiele reakcji chemicznych przebiega zbyt gwałtownie z wydzieleniem dużych ilości ciepła. W takim przypadku, żeby zmniejszyć szybkość reakcji, stosujemy chłodzenie.

Chłodzenie odgrywa też zasadniczą rolę w procesach krystalizacji (łatwiej na ogół przebiegającej w niższych temperaturach) oraz w czasie destylacji, zwłaszcza w przypadku substancji o niskiej temperaturze wrzenia.

Najczęściej do chłodzenia używamy zimnej wody lub mieszaniny drobno potłuczonego lodu z wodą. Lód w pracowniach przechowujemy w skrzyniach drewnianych o podwójnych ścianach. W przestrzeni między ścianami znajduje się izolacja cieplna, najczęściej trociny drzewne. Skrzynie wewnątrz są obite blachą cynkową, a na dnie mają wlutowaną rurkę z kurkiem do odprowadzania wody. Zamykane są wiekami obitymi wewnątrz blachą cynkową i odizolowane warstwą trocin.

Bryły lodu tłuczemy na małe kawałki albo ręcznie młotkiem o paru ostrych kolcach, ułożonych jak w widelcu, lub w młynkach do lodu, gdzie są rozdrab-

niane na kawałki przez dwa żelazne walce z ostrymi kolcami, obracające się w przeciwnych kierunkach.

W większych pracowniach zainstalowane są maszyny do wyrobu lodu. Składają się one z kompresora z napędem elektrycznym, sprężającego i skraplającego gaz użyty do chłodzenia (dwutlenek siarki, chlorek metylu, freon, amoniak). Skroplony „gaz" przechodzi do wyparnika metalowego (spirala z rur metalowych), chłodzącego roztwór soli (zwykle stężony roztwór chlorku wapniowego), gdzie paruje, pochłania ciepło i silnie chłodzi solankę, w której znajdują się formy metalowe z wodą, zamarzającą na bloki lodu. Gaz z wyparnika wchodzi do komory ekspansyjnej, skąd wysysany jest z powrotem do kompresora.

Na podobnej zasadzie zbudowane są lodówki elektryczne, używane w pracowniach do przechowywania substancji w niskich temperaturach (np. do krystalizacji). Lodówki mają niekiedy urządzenia termoregulacyjne, pozwalające na utrzymanie stałej temperatury w ich wnętrzu, np. termoregulatory gazowe — naczynia wypełnione gazem, który zmniejsza swą objętość po ochłodzeniu. Gaz jest zamknięty w naczyniu z odpowiednią membraną, połączoną z kontaktem włączającym prąd do motoru lodówki. Gdy temperatura wnętrza lodówki podnosi się, gaz w termoregulatorze rozszerza się, membrana uwypukla się i naciska kontakt włączający motor kompresora, powodując spadek temperatury.

Inne typy lodówek mają urządzenie włączające motor kompresora poprzez membranę połączoną z komorą ekspansyjną gazów w obwodzie chłodzącym. Gdy dużo gazu wytworzy się w wyparniku, wówczas ciśnienie w komorze wzrasta, membrana naciska kontakt, co powoduje włączenie kompresora, ochłodzenie wnętrza lodówki i spadek ciśnienia gazu w komorze ekspansyjnej i wyłączenie silnika kompresora.

Używane są też elektryczne i gazowe lodówki, w których czynnikiem roboczym jest amoniak i woda. Roztwór amoniaku ogrzany elektrycznie, lub gazem, wydziela wolny amoniak, który gromadzi się w postaci skroplonej w wyparniku, paruje, ochładza wnętrze lodówki i wraca, przy odpowiednim urządzeniu samoczynnych zaworów i kontaktów, z powrotem do naczynia z wodą.

Do silniejszego oziębienia stosowane są mieszaniny oziębiające z drobno potłuczonego lodu i różnych soli. Mieszaninami tymi okładamy oziębiane aparaty.

Silniej chłodzą mieszaniny stałego dwutlenku węgla z alkoholem, acetonem lub eterem. Stały CO_2 otrzymujemy przez rozprężenie do ciśnienia atmosferycznego skroplonego „gazu" znajdującego się w butli stalowej (pod ciśnieniem). Butlę umocowujemy, wentylem na dół, w statywie żelaznym, zakładamy na ujście wentyla worek z płótna lub flaneli, obwiązując go na wentylu, i otwierając wentyl wlewamy porcjami do worka ciekły dwutlenek węgla, który na-

Temperatury mieszanin oziębiających

Skład mieszaniny	Obniżenie temperatury do °C
1 cz. chlorku sodowego + 1 cz. lodu lub śniegu	−20 do −22
1 cz. chlorku wapniowego + 1 cz. lodu	−29
1 cz. 65,5% kwasu siarkowego + 1 cz. lodu	−37
1 cz. chlorku amonowego + 4 cz. lodu	−15
Dwutlenek węgla + 78%-owy etanol	−53
Dwutlenek węgla + 85,50%-owy etanol	−68
Dwutlenek węgla + chloroform	−77
Dwutlenek węgla + aceton	−86
Dwutlenek węgla + eter	−90
Dwutlenek węgla + etanol w próżni	−100
Ciekły dwutlenek siarki	−82

tychmiast zestala się na masę podobną do śniegu. Masę tę wyjmujemy z worka i natychmiast wrzucamy do przygotowanego rozpuszczalnika w naczyniu Dewara (termosie — srebrzonym naczyniu o podwójnych ścianach, z próżnią między ścianami) lub w naczyniu szklanym dobrze odizolowanym zewnątrz ligniną, watą, watą szklaną lub trocinami.

Jeszcze niższe temperatury otrzymujemy przy chłodzeniu ciekłym powietrzem, które przechowujemy w naczyniach Dewara. Skroplone powietrze pod ciśnieniem atmosferycznym ma temperaturę od −182° do −195°. Przy przepuszczaniu przez skroplone powietrze szybkiego prądu wodoru z butli stalowej można obniżyć jego temperaturę do −200°.

Do pomiaru niskich temperatur służą termometry. Termometry rtęciowe mogą być używane do −37°, termometry toluenowe do −95°, alkoholowe do −60°, a nawet do −112°. Używane są też termometry zawierające węglowodory alifatyczne. Niektóre zakłady wyrabiają termometry ze skalą do −180° (wypełnione izopentanem).

SĄCZENIE

Ciała stałe możemy oddzielić od cieczy przepuszczając mieszaninę przez porowate płyty, działające jak sita, zatrzymujące cząstki większe od porów.

Do sączenia osadów używane są również różne tkaniny: lniane, bawełniane, ze sztucznego jedwabiu, z nitrocelulozy, nylonu, wełny i metali. Tkaniny nitrocelulozowe, wełniane i nylonowe są odporne na słabe kwasy, a nieodporne na zasady. Azbest i wata szklana należą do materiałów odpornych na mocne kwasy.

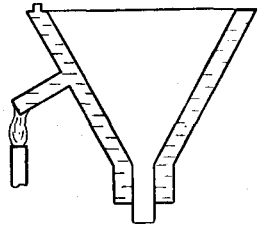
Do sączenia cieczy o charakterze obojętnym stosowana jest zwykła wata (bawełniana), wata z wełny i siatki druciane.

Wielkość porów materiałów używanych do sączenia w μ (10^{-3} mm)

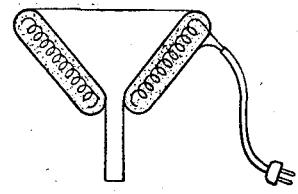
Bibuła filtracyjna	1,5— 5	Porcelana porowata PP	24
Bibuła Schleicher Schull 566	1,7	Porcelana porowata M HB	15
Bibuła Schleicher Schul 602	1,5	Porcelana porowata B	8
Szkło spiekane Schott GO	230 —200	Porcelana porowata Berlin	6 — 10
Szkło spiekane G1	110 —150	Sączek Chamberlanda	0,3— 0,4
Szkło spiekane G2	50 — 90	Sączek Beckerfelda	1 — 10
Szkło spiekane G3	30 — 20	Ultrasączek Becholda 4%	0,05— 0,1
Szkło spiekane G4	8 — 15	Sączek przeponowy Zsigmondy Bachmanna	0,3— 3
Szkło spiekane G5	1 — 3,5		

W laboratorium najczęściej używa się bibuł z czystej celulozy, o różnej porowatości (bibuły hartowane mają mniejsze pory od bibuł zwykłych). Ponadto stosuje się płyty z porowatego szkła, porowatej porcelany i innych mas ceramicznych, a nawet z porowatych stopów metalicznych.

Płyty z porowatego szkła otrzymujemy w następujący sposób: miele się szkło i otrzymany proszek przesiewa przez sito. W zależności od żądanej porowatości płytek używamy proszku o różnej subtelności. Wsypujemy pro-



Rys. 71. Lejki ogrzewane wodą



Rys. 72. Lejki ogrzewane elektrycznością

szek (warstwę odpowiedniej grubości) do kawałka rury niklowej, postawionej na dość grubej blasze niklowej, i nakrywamy ją kawałkiem blachy niklowej. Płytki zawieszamy na czterech grubych drutach niklowych, przymocowanych w kątach płyty dolnej i przechodzących przez otwory w płycie górnej, i ogrzewamy przez 2—5 min w piecu muflowym w temperaturze, w której dany gatunek szkła mięknie, lecz nie topi się. Kawałki zmielonego szkła sklejają się wtedy w płytkę porowatą.

Płytki powoli chłodzimy w piecu i wyjmujemy z formy. Używając kawałków rury niklowej o różnych przekrojach otrzymujemy płytki okrągłe o różnych wymiarach.

Do sączenia cieczy najczęściej służą lejki szklane, rzadziej — porcelanowe lub blaszane emaliowane. Lejki o długiej szyjce wywierają pewne działanie ssące. Lejków bez szyjki używamy do sączenia roztworów łatwo krystalizujących, gromadzące się bowiem w szyjce kryształy mogą je szybko zatkać.

Ciecze możemy sączyć za pomocą lejków z watą bawełnianą, wełnianą albo szklaną. Najczęściej sączy się przez sączki z bibuły. Ciecze sączy się szybciej przez sączki karbowane, o większej powierzchni sączącej. Podobną rolę spełniają lejki wewnątrz karbowane, do których możemy używać zwykłych nie karbowanych sączków z bibuły, oraz lejki porcelanowe o perforowanych ścianach.

Do sączenia na gorąco używamy lejków ogrzewanych na łaźniach. Często do tego celu służy lejek miedziany o podwójnych ścianach, wypełniony wodą lub olejem, ogrzewany palnikiem gazowym lub elektrycznie (grzejnym elementem oporowym nakładanym na lejek od dołu). W lejek miedziany wkładamy lejek szklany z sączkiem i sączymy gorącą ciecz („na gorąco").

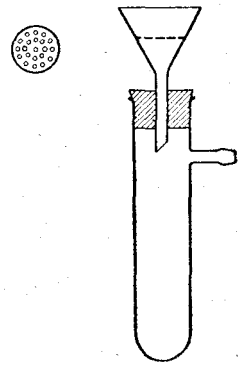
Zamiast lejków o podwójnych ścianach używane są też lejki parowe, w postaci stożka, utworzonego z odpowiednio zwiniętej rurki miedzianej, przez którą przepływa para wodna. Do ogrzewania lejków wyrabiane są też metalowe elektryczne elementy grzejne (z drutem oporowym) o kształcie przystosowanym do kształtu lejków.

Gdy chcemy sączyć „na zimno", umocowujemy lejek w łaźni oziębiającej, wypełnionej lodem lub lodem z solą. Łaźnię łatwo można zrobić z butelek, po odcięciu dna, lub z blachy.

Do umieszczania lejków służą statywy drewniane, trójnogi oraz kółka metalowe zakładane na zwykłe statywy żelazne.

Sączenie bezciśnieniowe odbywa się zbyt wolno, często więc w pracowniach stosujemy sączenie pod ciśnieniem, najczęściej pod zmniejszonym ciśnieniem („pod próżnią"). Do sączenia tego używane są grubościenne kolby stożkowe (lub flaszkowe) z wtopioną rurką boczną, tzw. kolby ssawkowe.

Niekiedy używane są zwykłe kolby destylacyjne, a do sączenia małych ilości cieczy — probówki z wtopioną rurką boczną, umieszczone na odpowiednich podstawkach. W szyjkach tych naczyń osadzamy za pomocą korków kauczukowych, stożków lub krążków kauczukowych lejki do sączenia.

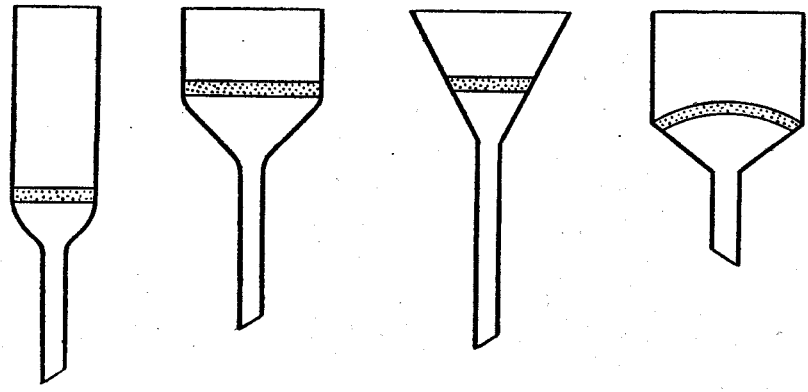


Rys. 73. Lejek z płytką dziurkowaną

Do zwykłego lejka stożkowego wkładamy okrągłą płytkę z perforowanej porcelany lub perforowanego szkła, o brzegach ściętych stożkowo, aby pasowały do ścian lejka, kładziemy na nią krążek bibuły zwilżonej rozpuszczalnikiem, łączymy kolbę ssawkową z próżnią i odsączamy osad od cieczy. Zamiast płytek perforowanych możemy używać płytek ze szkła porowatego o różnych porach.

Płytki możemy na stałe wtopić do lejka. Podgrzewamy wówczas ostrożnie z zewnątrz ściany lejka małym płomieniem dmuchawki w miejscu przezna-

czonym do wtopienia, po włożeniu płytki porowatej. Gdy szkło zmięknie, dociskamy je z zewnątrz do płytki drutem żelaznym dokoła, aż płytka dobrze i szczelnie sklei się ze ścianami lejka. Nie należy ogrzewać zbyt silnie, aby płytka

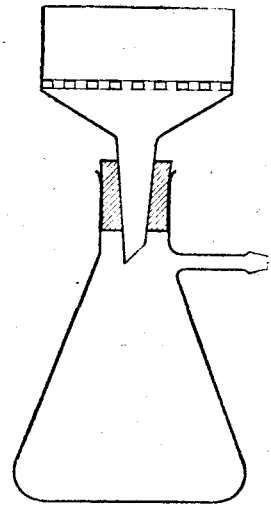


Rys. 74. Lejki z płytką ze szkła spiekanego

sama nie zaczęła się stapiać, bo wówczas po ochłodzeniu pęknie. Po wtopieniu lejek powoli chłodzimy w piecu gazowym, stopniowo obniżając temperaturę. Opisane lejki są bardzo odpowiednie do sączenia niewielkich ilości kryształów lub osadów.

W handlu znajdują się stożkowe lejki z wtopioną perforowaną płytką, z porcelany lub szkła, przeznaczone do tych samych celów.

Lejki przeznaczone do sączenia większych ilości osadów muszą mieć większą powierzchnię sączącą, mają więc inną postać — cylindryczną. Lejki szklane mogą mieć wtopioną perforowaną płytę ze szkła (do sączenia z krążkami z bibuły) lub płytę ze spiekanego szkła porowatego. Wyrabiane są również sitowe lejki porcelanowe, tzw. lejki Büchnera.



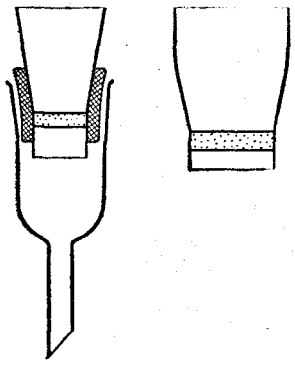
Rys. 75. Lejek Büchnera

Do sączenia dużych ilości osadów używane są duże kamionkowe lejki z płytą podziurkowaną (z kamionki), umocowane za pomocą uszczelniającego krążka kauczukowego w garnkach kamionkowych zaopatrzonych w dwa tubusy: dolny, do odlewania przesączu, i górny, do włączenia pompy próżniowej.

Do celów analitycznych używane są do sączenia osadów rurki (rurki Allihna) z wtopionymi płytkami z porowatego szkła spiekanego. Przez rurki takie można też sączyć osady bez płytek porowatych; wkładamy wówczas do nich najpierw nieco waty szklanej, potem warstwę długowłóknistego azbestu. Osady do

celów analitycznych można również sączyć przez tygle szklane z dnem z porowatego szkła, nadające się do suszenia.

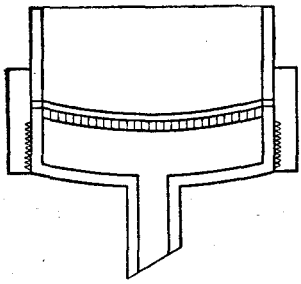
Do prażenia osadów wyrabiane są tygle kwarcowe z dnem z porowatego spiekanego kwarcu oraz porcelanowe tygle o podziurkowanym dnie (tygle Goocha). Na dno kładziemy warstwę azbestu i pokrywamy ją płytką z perforowanej porcelany. Do sączenia przez tygle potrzebne są szklane lejki z kołnierzami z rury kauczukowej, uszczelniającymi wkładane w nie tygle.



Rys. 76. Tygle Goocha

Do sączenia dużych ilości stosowane są wreszcie duże sita z podziurkowanym dnem, wykonane ze stali kwasoodpornej, innych metali, a nawet z drzewa, wkładane do specjalnych dużych naczyń do filtrowania pod próżnią.

W laboratorium po odsączeniu osady wyciskamy w lejkach za pomocą płaskich korków szklanych, korków kauczukowych lub płyt kauczukowych, pasujących do wnętrza lejka, i przemywamy je odpowiednimi cieczami (najlepiej z tryskawki).



Rys. 77. Filtr Seitza

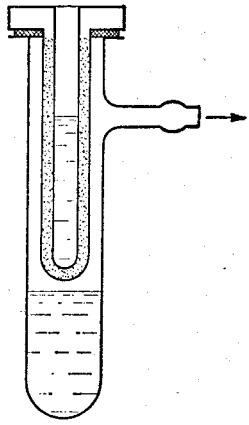
Sączenie z zastosowaniem ssania można przeprowadzić też w atmosferze obojętnych gazów, jeśli sączone związki chemiczne są wrażliwe na tlen i wilgoć powietrza. Zatykamy wówczas z wierzchu lejki korkami z otworami do doprowadzania gazu i do wprowadzania sączonego płynu.

Osady możemy zaraz suszyć w lejkach w prądzie gorącego powietrza. Po przemyciu i wyciśnięciu osadu lejek nakrywamy stożkowym lejkiem z metalu lub ze szkła Pyrex i szyjkę lejka nagrzewamy palnikiem przesysając przez oba lejki prąd powietrza. Prąd gorącego powietrza przechodzącego przez osad powoduje szybkie wysuszenie.

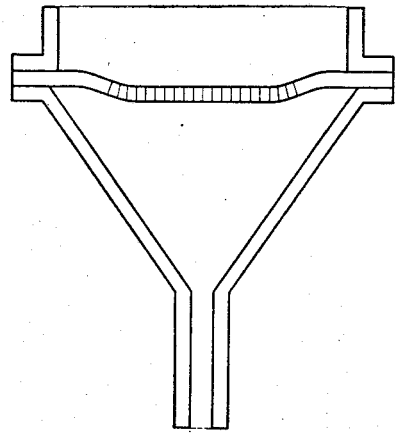
Do sączenia płynów używane są też sączki z prasowanej bibuły azbestowej (sączki Seitza), umocowane w specjalnych metalowych lub porcelanowych oprawkach. Sączki te zatrzymują bakterie i duże cząstki koloidów. Do odsączania bakterii stosowane są też sączki z porowatej porcelany (świece Chamberlanda) lub z masy z ziemi okrzemkowej (sączki Beckerfelda).

Roztwory koloidalne możemy sączyć przez sączki z bibuły nasyconej roztworami kolodium (2,5%) lub z cienkich błon z nitrocelulozy lub acetylocelulozy. Można też sączyć je przez bardzo cienki celofan. Aby sączki nie pękały, umieszczamy je w lejkach z dziurkowanym dnem z porcelany lub metalu (stali kwasoodpornej) uszczelniając lejki krążkami kauczukowymi.

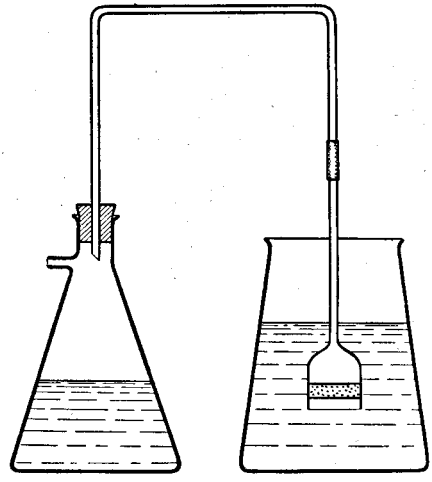
Odsączanie płynów pod zmniejszonym ciśnieniem można przeprowadzać bezpośrednio do zlewek, kolb lub probówek. Do tego celu używane są kolby ssawkowe, w których obcięto dno i doszlifowano ich dół do płyty ze szkła ma-



Rys. 78. Świeca Chamberlanda



Rys. 79. Ultrafiltr

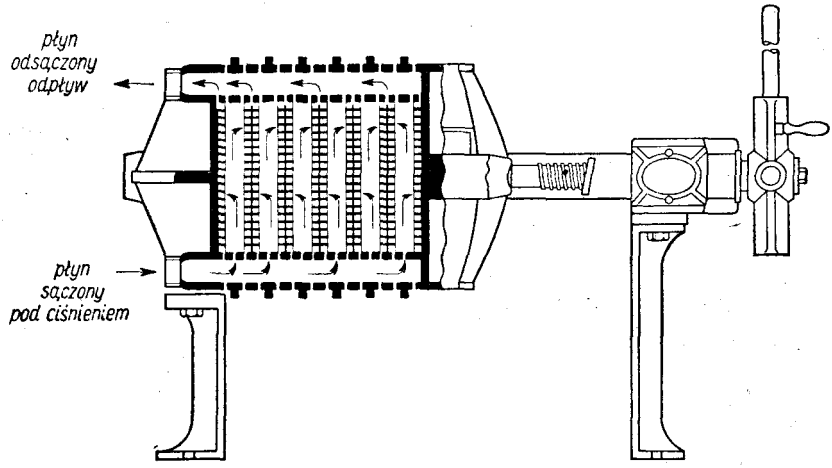


Rys. 80. Sączenie odwrócone

towego. Przed sączeniem stawiamy na płycie zlewkę, nakrywamy taką kolbą ssawkową bez dna i w szyjce kolby umieszczamy lejek. Kolbę ssawkową łączymy z próżnią: wtedy przesącz ścieka bezpośrednio do zlewki. Podobną rolę może też spełniać eksykator próżniowy (z pokrywą z tubusem), w którym umieszczony jest lejek z sączkiem.

Większe ilości cieczy możemy sączyć metodą tzw. sączenia odwróconego. Do sączonej cieczy wkładamy rurkę ssącą zakończoną płytką ze szkła porowatego, którą łączymy rurką kauczukową (grubościenną) z kolbą ssawkową połączoną z próżnią. Wówczas ciecz wsysana jest do kolby, a w naczyniu pozostaje osad. Zamiast rurek z płytą ze szkła porowatego używane są porowate naczynia z porcelany.

Duże ilości cieczy możemy sączyć przez worki z tkanin (z płótna, flaneli, nylonu itd.), które mają kształt kapiszonów. Zawieszamy je na specjalnych



Rys. 81. Prasa filtracyjna

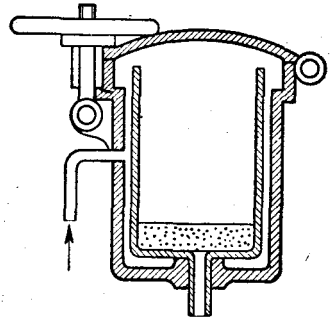
ramach i trójnogach z drzewa lub metalu, wlewamy do nich płyn, i podstawiamy pod worek naczynie na przesącz. Do tego samego celu mogą też służyć ramy drewniane, na których rozpinamy luźno tkaniny, na które nalewamy płyny do sączenia.

Do sączenia przez tkaniny dużych ilości osadów stosowane są prasy filtracyjne. Składają się one z ram metalowych lub drewnianych (albo z plastyku), obciągniętych z obu stron tkaniną filtracyjną, niekiedy wzmocnioną siatką metalową lub podziurkowaną blachą, aby nie pękały podczas sączenia. Do wnętrza ram wpompowujemy ręczną pompką ciecz przeznaczoną do sączenia. Wewnątrz ram wytwarza się ciśnienie, które przetłacza ciecz przez tkaniny. Na tkaninach pozostaje osad. Resztki cieczy z osadu można wycisnąć w prasach. W pracowniach używane są prasy ręczne śrubowe, w których osad, w worku z tkaniny, wyciskamy bądź na powierzchniach płaskich, bądź w koszyku z podziurkowanej blachy.

Dokładniej można wyciskać osad w prasie hydraulicznej. Typ prasy używany w pracowniach składa się właściwie ze zwykłej prasy śrubowej, za po-

mocą której najpierw wyciskamy osad, znajdujący się w worku z tkaniny, w koszyku z podziurkowanej rury metalowej. Do koszyka wchodzi od dołu tłok prasy hydraulicznej. Po dokładnym wyciśnięciu ręcznym uruchamiamy prasę hydrauliczną, wciskając za pomocą korby ze śrubą tłoczek podnoszący tłok hydrauliczny. Prasy takie dają ciśnienie do 700 atm. Są one wypełnione olejem mineralnym. Najlepiej, gdy tłoki, koszyki i rynny do zbierania wyciekającej cieczy wykonane są ze stali kwasoodpornej.

Sączenie odbywa się szybko, jeżeli prowadzimy je pod ciśnieniem kilku atmosfer. Najlepiej do tego celu nadają się metalowe lejki (ze stali kwasoodpornej) z dnem podziurkowanym lub też mocne lejki porcelanowe. Na dno lejka kładziemy najpierw krążki z mocnej tkaniny, a potem — z bibuły. Lejek jest umieszczony w metalowym naczyniu tak, że tylko jego rurka odpływowa wystaje na zewnątrz. Nalewamy do lejka ciecz przeznaczoną do sączenia; naczynie metalowe zamykamy szczelnie, za pomocą śrub i nakrętek (dając uszczelnienie z twardego azbestu, ołowiu lub glinu), pokrywą metalową, w której znajduje się kurek do wprowadzania gazów pod ciśnieniem. Kurek łączymy albo z kompresorem, albo z butlą (za pośrednictwem wentyla redukcyjnego) ze sprężonym gazem (azotem, dwutlenkiem węgla) i pod ciśnieniem kilku lub kilkunastu atmosfer odsączamy płyn od osadu.



Rys. 82. Sączenie pod ciśnieniem

Urządzenia takie służą również do sączenia roztworów z osadami koloidalnymi. Wówczas zamiast tkaniny i bibuły stosujemy sączki zatrzymujące cząstki koloidu.

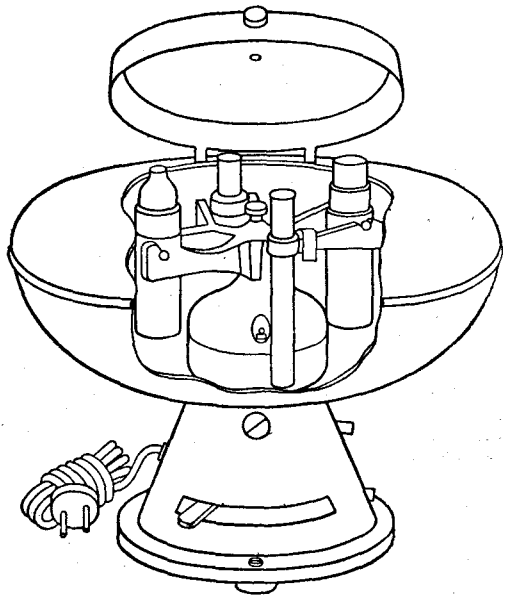
Osady możemy także oddzielać od cieczy przez wirowanie. Do tego celu służą wirówki elektryczne z silnikami kolektorowymi. W obwód silników włączone są opornice regulujące szybkość obrotów. Wirówki mają na swej osi glicerynowe mierniki obrotów, wskazujące ilość obrotów wirówki w ciągu minuty. Wirówki laboratoryjne mogą wykonać nawet do 8000 obrotów na minutę. Na osi silnika znajduje się metalowy krzyżak lub gwiazda, z zawieszonymi gilzami metalowymi, w które wkłada się probówki z płynem do wirowania.

Do wirowania używane są probówki z dnem okrągłym lub stożkowato zwężonym, wykonane z mocnego grubego szkła. Przy dużych obrotach używamy probówek z mocnego przezroczystego plastyku. Probówki znajdujące się naprzeciw siebie muszą być dokładnie zrównoważone na wadze, a najlepiej, aby wszystkie probówki (wraz z wirowaną cieczą) miały ten sam ciężar. Stosowane są probówki różnych wymiarów, od 5 do 500 ml.

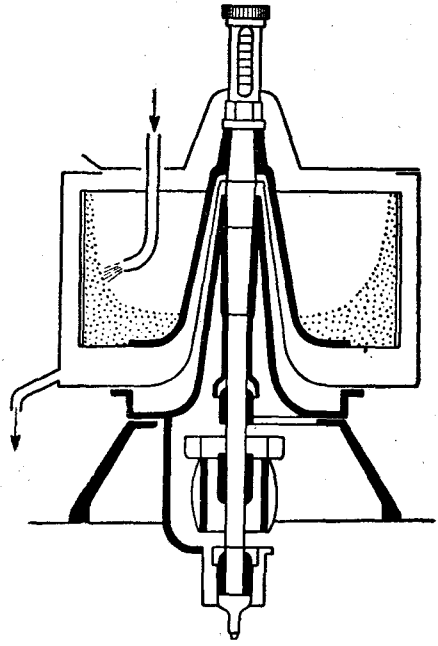
Po kilkunastominutowym wirowaniu osad tworzy zbitą warstwę na dnie probówki, z której łatwo daje się zlać ciecz.

Na wirówkach możemy też wymywać osady, mieszając je z rozpuszczalnikami i odwirowując parę razy.

Odwirowanie osadu odbywa się szybciej, jeśli probówki podczas wirowania są ustawione pod kątem 45° do płaszczyzny obrotów. Osiąga się to przez na-



Rys. 83. Wirówka



Rys. 84. Wirówka koszowa

łożenie na oś wirówki rotoru w postaci ściętego stożka, wykonanego z duralu minium lub stali, w którym wywiercone są otwory na gilzy do probówek pod kątem 45° do osi.

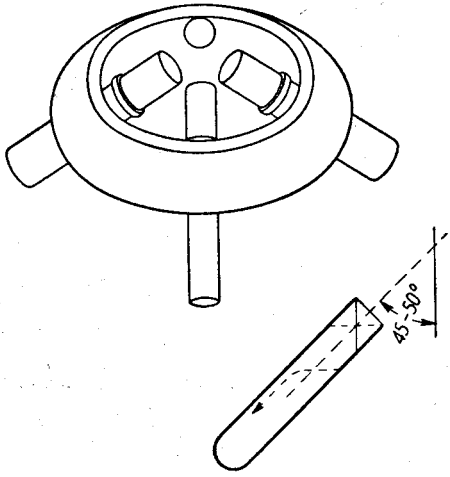
Do odwirowywania większej ilości osadów lub kryształów służą wirówki z walcowatymi koszami o ścianach z perforowanej blachy, zawieszonymi na osi obrotowej wirówki. Na ściany zakładamy, za pomocą pierścieni sprężynowych, tkaniny i bibułę do sączenia, aby zakrywały otwory.

Wirówki puszczamy w ruch i przy małych obrotach ostrożnie za pomocą węża kauczukowego rozlewamy na ściany wirującego kosza ciecz z osadem przeznaczonym do odwirowania tak, aby osad rozkładał się na nim równomiernie. Wreszcie wypełniamy cały kosz roztworem i wirujemy na pełnych obrotach, dolewając ciągle roztworu. Wskutek działania siły odśrodkowej ciecz wyrzucana jest przez otwory kosza, a osad pozostaje na ścianach bębna, skąd zbieramy go po zakończonym wirowaniu. Ciecz wyrzucana z kosza

ścieka do osłony, w dnie której znajduje się rurka odprowadzająca ją na zewnątrz.

Kosze i osłony wirówek są wykonywane ze stali kwasoodpornej, z porcelany, miedzi, ze stali ebonitowanej lub emaliowanej.

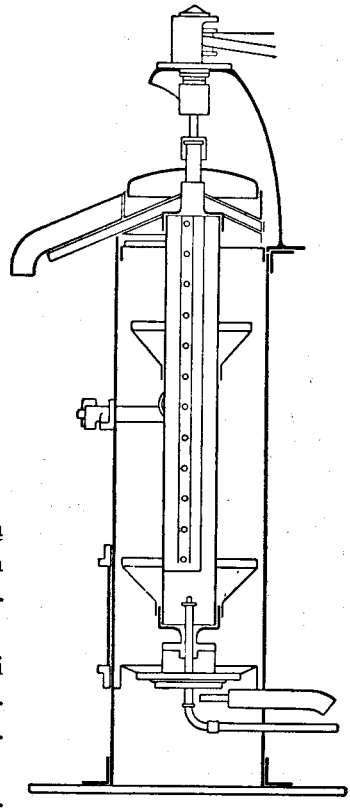
Do klarowania płynów, usuwania z nich subtelnych zawiesin, służą wirówki Sharplessa. Składają się one z wysokiego, z lekka stożkowatego naczynia o względnie niewielkim przekroju, osadzonego na osi obrotowej wirówki. Naczynie to obraca się z szybkością kilkunastu do kilkudziesięciu tysięcy obrotów na minutę, poruszane przez szybkobieżny silnik elektryczny lub turbinę poruszaną sprężonym powietrzem. Płyn z osadem wcieka do



Rys. 85. Wirnik kątowy

rotoru od dołu, a czysty płyn wycieka osobną rurką od góry. Osad gromadzi się na ścianach rotoru i powoli przez siłę odśrodkową jest wyrzucany u góry.

Mętne płyny klarujemy sącząc z substancjami adsorbującymi męty: z ziemią okrzemkową, talkiem, tlenkiem glinowym lub z węglem aktywowanym i glinką kaolinową.



Rys. 86. Wirówka Sharplessa

Mieszaninę substancji stałych o różnej wielkości cząstek i różnej gęstości oczyszczamy metodą szlamowania. Mieszamy ją z wodą i zlewamy płyn, zawierający lżejsze i drobniejsze cząstki zawieszone w wodzie, znad osadu, składającego się z części cięższych i większych.

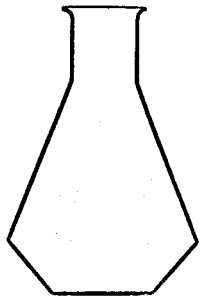
Lżejsze cząstki możemy też oddzielić od cięższych metodą flotacji, mieszając je z płynami o większych gęstościach (roztworami soli). Dodatek niektórych olejów i substancji powierzchniowo-czynnych ułatwia flotację.

Roztwory do flotacji

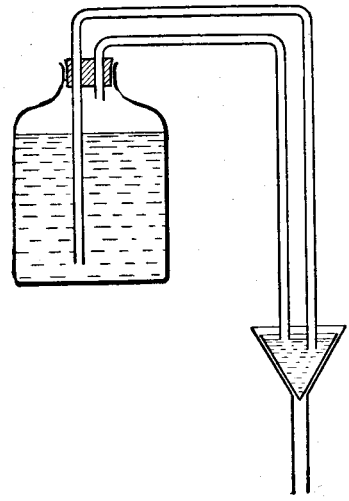
Płyn	Gęstość	Płyn	Gęstość
Bromoform	2,9	Mrówczano-malonian talawy, roztwór nasycony	4,07—5,0
Jodoform w bromoformie	2,9 —4,0	Azotan srebrowy stopiony w 198°	4,1
Czterobromoetan	3,0	Azotan rtęciawy w 70°	4,3
Jodek rtęciowo-potasowy, roztwór nasycony	3,2	Azotan talawy w 206°	5,3
Jodek metylenu	3,32	Azotan talawo-srebrowy w 75°	4,5 —4,9
Borowolframian kadmowy, roztwór nasycony	3,36	Azotan rtęciawo-talawy w 76°	5,3
Jodek rtęciowo-barowy, roztwór nasycony	3,59		
Mrówczan talawy, roztwór nasycony	3,17—4,76		

Osady możemy wymywać przez dekantację: mieszamy je z wodą, odstawiamy, aż opadną na dno i następnie zlewamy lewarem (lub w inny sposób) płyn znad osadu. Wymywanie przez dekantację powtarzamy parokrotnie, aż płyn nad osadem składa się z czystej wody.

Dekantację można wykonywać w zlewkach lub słojach, a najłatwiej w słojach szklanych z paroma tubusami umieszczonymi na różnych poziomach. Tubusy są zamknięte korkami z kurkami szklanymi, do odprowadzania cieczy z różnych poziomów.



Rys. 87. Kolbka dekantacyjna



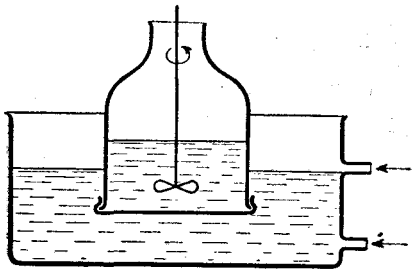
Rys. 88. Sączenie metodą ciągłą

Do dekantacji małych ilości osadów używane są cylindry miarowe lub stożkowe kolby o szerokiej szyjce i sześciokątnym dnie, pozwalającym na pochyłe ustawienie.

DIALIZA

W roztworze koloidalnym można rozdzielić duże cząstki koloidów od cząsteczek substancji rozpuszczonej przez dializę. Duże cząstki koloidów nie przenikają przez błony porowate, natomiast małe cząsteczki substancji rozpuszczonej przenikają przez nie z łatwością.

Najprostszy dializator można zrobić z cylindra szklanego z wywiniętym brzegiem, na który zakładamy zwilżoną błonę z papieru pergaminowego lub z celofanu i obwiązujemy ją wokoło sznurkiem. Cylinder napełniamy dializowanym roztworem i umieszczamy go w naczyniu z bieżącą wodą. Przez błonę do przepływającej wody przechodzą cząsteczki substancji rozpuszczonej, tak że w cylindrze wkrótce pozostaje czysty roztwór wodny koloidu.

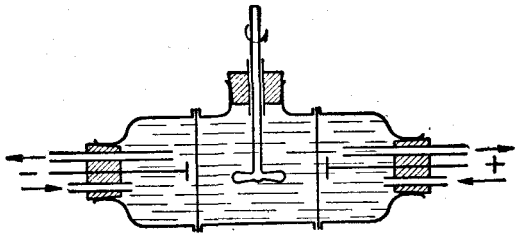


Rys. 89. Dializator

W podobny sposób można dializować, w prądzie bieżącej wody, roztwory koloidalne zawieszone w woreczkach z papieru pergaminowanego lub z celofanu.

Do szybkiej dializy używany jest aparat Gutbiera, Hubera i Schiebera. Składa się on z koszyka z prętów szklanych obciągniętego błoną z papieru pergaminowego lub z celofanu, napełnionego roztworem koloidalnym. Koszyk jest umieszczony na ruchomej osi z bloczkiem połączonym silnikiem elektrycznym i obraca się ok. 100 razy na minutę. Wewnątrz niego w dializowanym roztworze koloidalnym znajduje się mieszadło propelerowe obracające się w przeciwnym kierunku.

Dializator jest umieszczony w naczyniu, przez które przepływa woda.



Rys. 90. Elektrodializator

Do dializy używany jest również aparat Siegfrieda, składający się z trzech naczyń szklanych ściskanych razem w specjalnym statywie. W środku znajduje się cylindryczne naczynie z tubusem, w którym jest umieszczone małe mieszadło elektryczne; w naczyniu tym znajduje się dializowany roztwór koloidalny. Między tym naczyniem a dwoma następnymi, znajdującymi się po obu jego bokach, są rozpięte dwie błony z papieru pergaminowego lub celofanu, w uszczelnieniach z pierścieni kauczukowych. Dwa naczynia boczne — grubościenne słoiki o brzegach doszlifowanych do naczynia środkowego — mają po dwa tubusy zamknięte korkami z rurkami szklanymi. Przez naczynia

te przepływa ciągłym prądem woda wodociągowa, do której przez błony dializują krystaloidy z roztworu koloidalnego w naczyniu środkowym.

Aparat Siegfrieda łatwo można zamienić w elektrodializator. Wystarczy w dwóch bocznych naczyniach umieścić dwie elektrody z węgla retortowego lub grafitu wprowadzając je przez tubusy i połączyć je ze źródłem prądu stałego o napięciu 110—220 V, aby wydalanie jonów z roztworu koloidalnego do przepływającej wody odbywało się bardzo szybko. Pod wpływem sił elektromotorycznych jony dodatnie z roztworu koloidalnego wędrują szybko przez błonę w kierunku elektrody ujemnej, a jony ujemne wędrują ku elektrodzie dodatniej.

Aby otrzymać roztwór koloidalny zupełnie pozbawiony krystaloidów, należy go w końcu dializować do wody destylowanej.

ADSORPCJA CHROMATOGRAFICZNA I WYMIENNIKI JONOWE

Za pomocą adsorpcji chromatograficznej możemy rozdzielić mieszaniny wielu substancji równie dokładnie, a może nawet dokładniej niż za pomocą destylacji frakcyjnej z kolumną. Metoda ta ma specjalnie duże znaczenie w przypadku rozdzielania związków o dużej cząsteczce.

Związki chemiczne pochłaniane są przez niektóre nieorganiczne i organiczne substancje sproszkowane, o dużych powierzchniach adsorpcyjnych. Gdy roztwór kilku związków przepuszczamy przez rurę wypełnioną tymi proszkami (adsorbentami), związki są adsorbowane przez proszek. Tworzą się wtedy pasma związków zaadsorbowanych na proszku, powoli przesuwające się z góry na dół kolumny. Po przemyciu kolumny odpowiednim rozpuszczalnikiem pasma rozsuwają się (tzw. rozwijanie chromatogramu) i można je uwidocznić za pomocą wywoływacza (tzw. wywołanie chromatogramu); wówczas łatwo możemy je mechanicznie oddzielić od siebie, np. po wyjęciu całej kolumny z rury szklanej i po pocięciu jej na plastry. Z każdej warstwy możemy wydzielić zaadsorbowany związek wymywając go (eluując) odpowiednim rozpuszczalnikiem. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje odpowiedni związek chemiczny.

Związki chemiczne rozdzielone od siebie w kolumnie chromatograficznej można wydzielić też w inny sposób. Kolumnę przemywamy wtedy odpowiednio zmodyfikowanym rozpuszczalnikiem, powodując powolne przesuwanie się pasm chromatograficznych ku dołowi, po czym przystępujemy do kolejnego wymywania pasm kolumny. Jeśli będziemy zbierać małymi porcjami roztwór wyciekający z kolumny (wyciek) i odparowywać go osobno, łatwo możemy wydzielić czyste związki. Metoda ta ma dużą wartość, gdy rozdzielamy substancje bezbarwne, niewidoczne w kolumnie.

Do adsorpcji chromatograficznej używamy różnych związków chemicznych, wykazujących różną zdolność adsorpcji. Zdolność adsorpcyjna wzrasta

w następującym szeregu od najsłabiej pochłaniających: skrobia, sacharoza, inulina, cytrynian magnezowy, talk, bezwodny węglan sodowy, bezwodny węglan potasowy, węglan wapniowy, ortofosforan trójwapniowy, węglan magnezowy, tlenek wapniowy, wodorotlenek wapniowy, żel krzemionkowy, czynny krzemian magnezowy, czynny tlenek glinowy, węgiel aktywowany oraz ziemie foluszowe (odczynnik Lloyda, bentonit).

Ponadto używane są ziemie odbarwiające: frankonity, ziemia z Florydy, oraz kaolin, siarczan wapniowy i laktoza, a także 8-hydroksychinolina.

Niekiedy proszki adsorpcyjne rozcieńczamy obojętnymi proszkami nieadsorbującymi, np. wyprażoną i wymytą ziemią okrzemkową.

Proszki używane do adsorpcji muszą być suche; większość z nich suszymy w temp. 150°. Niektóre jednak adsorbują, gdy zawierają niewielki procent wody, np. krzemiany i żel krzemionkowy lub tlenek glinowy. Po wysuszeniu tych substancji w wysokiej temperaturze dodajemy do nich obliczoną ilość wody i mieszamy je dokładnie w zamkniętym naczyniu.

Tlenek glinowy suszymy w temp. 190—210°, najlepiej w próżni przy energicznym wstrząsaniu.

Proszki przed użyciem powinny być przesiane przez gęste sito (200 mesh USA Pharmacopea).

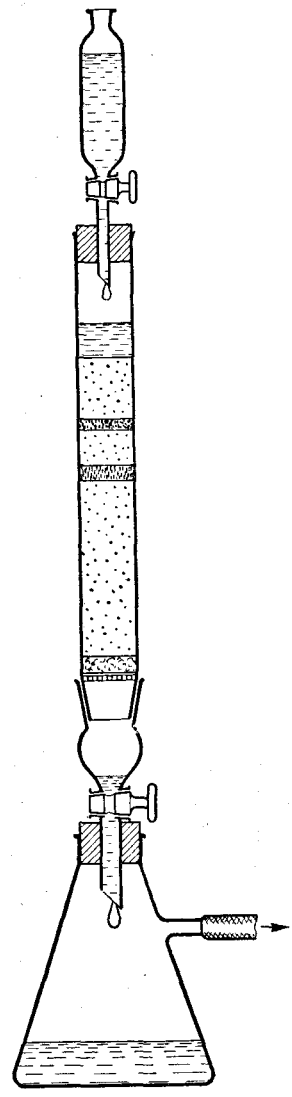
Zdolność adsorpcyjna zależy też od użytego rozpuszczalnika. Wiele substancji organicznych jest intensywnie pochłaniane w roztworze rozpuszczalników niepolarnych, a łatwo wymywane z proszków rozpuszczalnikami polarnymi. Zdolność adsorpcyjna obniża się w następującym szeregu rozpuszczalników: eter naftowy o temp. wrz. 30—50°, eter naftowy o temp. wrz. 50—70° i eter naftowy o temp. wrz. 70—100°, czterochlorek węgla, cykloheksan, dwusiarczek węgla, eter etylowy, aceton, benzen, toluen, estry alifatyczne, dwuchloroetan symetryczny, dwuchlorometan, chloroform, etanol, pirydyna, woda, metanol, kwasy alifatyczne.

Związki organiczne najsilniej są adsorbowane w roztworach węglowodorów alifatycznych, najtrudniej w roztworach kwasów organicznych alifatycznych, wody i alkoholi.

Z tych względów chromatografię wykonujemy zwykle w roztworach eterów naftowych, czterochlorku węgla, dwusiarczku węgla i eteru. Chromatogramy rozwijamy również tymi rozpuszczalnikami, niekiedy dodając do nich niewielkie ilości alkoholi, a eluujemy je etanolem, metanolem, pirydyną, wodą lub słabymi kwasami alifatycznymi, lub mieszaninami tych rozpuszczalników z rozpuszczalnikami niepolarnymi.

Do chromatografii używamy najczęściej rur o średnicy 1—7,5 cm, długości 15—30 cm. Zwykle mają one szlif od dołu, na który wkładamy nakładkę szklaną z kurkiem. U dołu rura zamknięta jest zwykle krążkiem z podziurkowanej porcelany lub porowatego szkła, szczelnie przylegającym do rury. Na płytkę tę kładziemy warstwę waty, potem krążki papieru i dalej rurę napeł-

nioną adsorbentem, najlepiej wlewając go w postaci gęstej zawiesiny w rozpuszczalniku do rury. Rurę osadzamy za pomocą korka kauczukowego w kolbie ssawkowej, którą łączymy z próżnią. Kolejno sączone warstwy proszku adsorpcyjnego ugniatamy w rurze pałką szklaną, aby powstała jednolita kolumna proszku w rurze. Napełnioną proszkiem rurę wypełniamy rozpuszczalnikiem, zamykamy ją od góry korkiem z wkraplaczem, w którym znajduje się roztwór danej mieszaniny związków. Roztwór ten powoli wkraplany do kolumny z wkraplacza jest powoli wsysany do kolby ssawkowej za pomocą próżni. W przypadku barwnych związków chemicznych powstają w rurze barwne pasma związków zaadsorbowanych przez proszek. Następnie kolumnę chromatograficzną przemywamy rozpuszczalnikiem, samym lub z bardzo małą domieszką alkoholu alifatycznego. Barwne warstwy przesuwają się wtedy ku dołowi i oddzielają od siebie: proces ten nazywa się rozwijaniem chromatogramu. Po skończonym rozwijaniu wilgotną kolumnę proszku możemy wypchnąć z rury szklanej tłokiem-pałką, dostosowanym swą średnicą do światła rury. Otrzymaną kolumnę rozdzielamy na warstwy, które osobno eluujemy — wygotowujemy rozpuszczalnikami polarnymi (alkoholami alifatycznymi). Eluaty te po odparowaniu dają czyste związki.



Rys. 91. Kolumna chromatograficzna

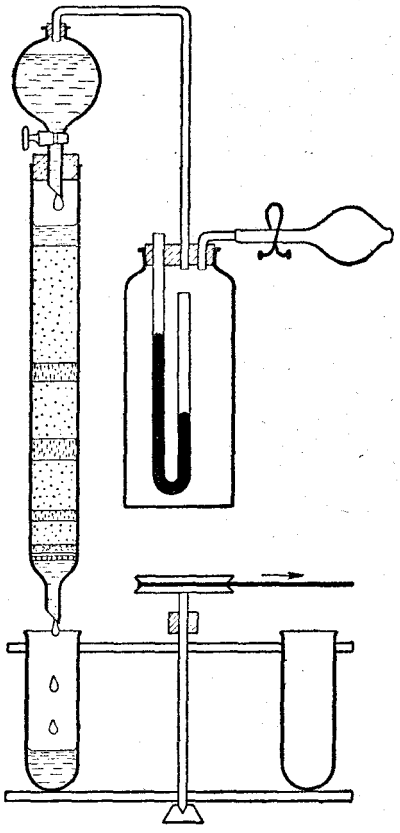
Pasma związków bezbarwnych w kolumnie uwidaczniamy przez wywołanie odpowiednimi odczynnikami, dającymi z tymi związkami reakcje barwne.

Substancje bezbarwne możemy wydzielić z kolumny chromatograficznej drogą elucji frakcyjnej. Wymywamy wówczas kolejne warstwy chromatograficzne rozpuszczalnikiem eluującym, zbierając go w licznych równych próbkach. Zbieranie próbek odbywa się automatycznie, dzięki obrotowym statywom z probówkami (do których zbieramy próbki eluatu) podstawianymi w równych odstępach czasu pod kolumnę chromatograficzną. W tym przypadku przetłaczanie płynu przez kolumnę nie może odbywać się drogą ssania, lecz tylko drogą tłoczenia, przy stosowaniu sprężonego powietrza, które wprowadzamy rurką szklaną umocowaną za pomocą korka kauczukowego w szyjce wkraplacza.

Adsorpcja chromatograficzna znalazła jeszcze względnie niewielkie zastosowanie w preparatyce nieorganicznej. W kolumnie chromatograficznej

wypełnionej mieszaniną krzemianu magnezowego i ziemi okrzemkowej możemy oddzielić np. brom od jodu (w roztworze czterochlorku węgla).

W kolumnach z aktywowanym tlenkiem glinowym możemy rozdzielać mieszaniny soli wielu metali ciężkich, a także lekkich. Warstwy soli metali ciężkich możemy uwidocznić wodą siarkowodorową, dającą z nimi siarczki o charakterystycznym zabarwieniu. Adsorpcję soli przeprowadzamy w wodnych roztworach; jako środki pochłaniające (adsorbenty) stosujemy też żel krzemionkowy i ziemie foluszowe.



Rys. 92. Chromatografia z wymywaniem frakcji

Sole metali ciężkich dają barwne pasma w kolumnie chromatograficznej wypełnionej 8-hydroksychinoliną. Metoda ta ma raczej większe znaczenie analityczne niż preparatywne.

Drogą chromatografii na kolumnie z tlenkiem glinowym można również rozdzielić aniony, stosując wodne roztwory soli.

Chromatografia rozdzielcza nie znalazła jeszcze dużego zastosowania w preparatyce nieorganicznej. Można ją porównać z rozdzielaniem mieszanin związków metodą ekstrakcji w przeciwprądzie rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą. Roztwór mieszaniny związków w rozpuszczalniku składającym się z wody i związku organicznego przepuszczamy przez kolumnę ze sproszkowanej celulozy, skrobi lub żelu krzemionkowego. Tworzą się wtedy pasma chromatograficzne, powstałe na skutek rozdziału między wilgotną masę kolumny a rozpuszczalnik organiczny.

Szerokie zastosowanie i w innych dziedzinach znalazła chromatografia bibułowa. W chromatografii tej jako rozpuszczalniki używane są: n-butanol, sym-kolidyna, dioksan, acetyloaceton, mieszaniny kwasu octowego z metanolem, aceton, pirydyna, metanol i etanol oraz eter, octan metylowy i inne, rzadziej używane, substancje.

Większe znaczenie dla preparatyki chemicznej mają wymienniki jonowe (jonity). Są to organiczne związki wielkocząsteczkowe, nierozpuszczalne w wodzie, nieco pęczniejące w niej, mające wolne grupy chemiczne mogące reagować z jonami dodatnimi lub ujemnymi.

Jonity adsorbują więc jony z roztworów wodnych; ta zdolność adsorpcji dla różnych jonów i różnych adsorbentów jest bardzo różna. Umożliwia to oddzielanie jednych jonów od drugich. Jest to metoda tak subtelna, że pozwala nawet na oddzielenie różnych izotopów tego samego pierwiastka.

Do adsorpcji kationów używane są też niekiedy zeolity, np. krzemian glinowo-sodowy (permutyt), który po wymyciu np. kwasem octowym traci większość sodu i przechodzi w połączenie pochłaniające kationy (np. Li, K, NH_4, Ca, Ba, Sr, Al, Fe) z roztworów wodnych.

Większe zastosowanie znalazły syntetyczne żywice organiczne lub pokrewne im substancje (kationity — pochłaniające kationy, anionity — pochłaniające aniony).

Kationy są silnie pochłaniane przez żywice mające wolne grupy $-SO_3H$ połączone z pierścieniem aromatycznym. Żywice te otrzymuje się przez kondensację kwasów fenolosulfonowych z formaldehydem albo przez sulfonowanie (kwasem siarkowym, kwasem chlorosulfonowym, trójtlenkiem siarki), polimerów styrenu lub dwuwinylobenzenu. Żywice te pochłaniają tym więcej kationów, im więcej grup kwasu sulfonowego zawierają w cząsteczce.

Podobne żywice otrzymano też przez sulfonowanie trójtlenkiem siarki lub kwasem chlorosulfonowym węgla kamiennego, węgla brunatnego, a nawet torfu.

Słabiej pochłaniają kationy żywice zawierające grupy sulfonowe związane nie z pierścieniem aromatycznym, lecz z węglem alifatycznym $>CHSO_3H$.

Jeszcze słabiej wiążą, i to tylko kationy mocnych zasad, żywice zawierające grupy karboksylowe. Znamy żywice, które mają grupy COOH przy pierścieniach aromatycznych, np. produkty polimeryzacji i kondensacji kwasów rezorcylowych lub kwasu galusowego z aldehydem mrówkowym, oraz inne, zawierające grupy karboksylowe przy węglu alifatycznym, np. otrzymywane przez kondensację dwuwinylobenzenu z kwasem metakrylowym lub akrylowym.

Otrzymano też żywice wymienne, wiążące kationy, przez utlenianie węgla kamiennego kwasem azotowym. Żywice te pozwalają na oddzielenie np. soli potasowców i wapniowców od soli metali ciężkich.

Żywice kationowe zawierające tylko grupy fenolowe wiążą jedynie mocne zasady przy małym stężeniu jonów wodorowych (przy wysokim *pH*).

Używane są też żywice anionowe (anionity). Żywice zawierające grupy amoniowe R_3NP_2X silnie pochłaniają aniony nawet słabych kwasów, jak np. kwasu węglowego lub krzemowego. Żywice zawierające grupy RNP_2, RHNP, H_2NP, NH_2 są względnie słabymi zasadami, łączą się więc tylko z mocnymi kwasami (P oznacza resztę wielkocząsteczkową).

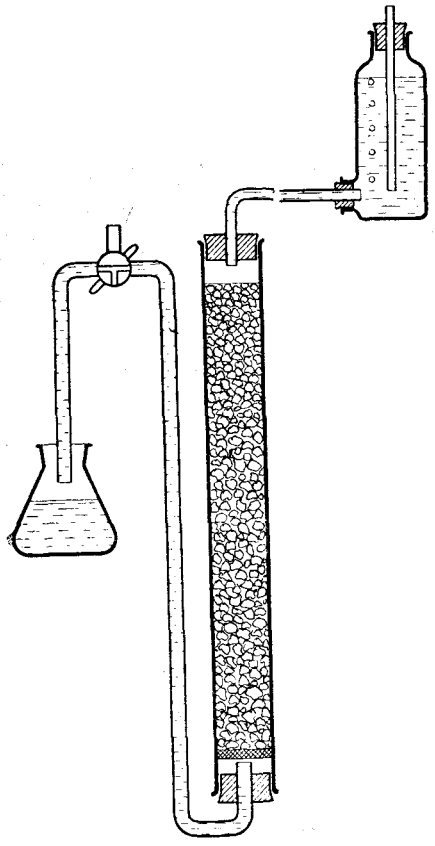
Żywice te mogą zawierać grupy aminowe przy pierścieniach aromatycznych. Żywicą taką będzie polimer z aldehydu mrówkowego z poliaminami aromatycznymi. Grupy aminowe mogą być związane z węglami alifatycznymi; żywicą taką będzie produkt kondensacji styrenu lub dwuwinyloben-

zenu z halogenkami alkilów i aminą trzeciorzędową. Będzie to związek amoniowy — silna zasada wiążąca słabe kwasy.

Żywice o charakterze słabszych zasad powstają przez kondensację fenoli, amin alifatycznych i aldehydu mrówkowego.

Zdolność pochłaniania kwasów przez te żywice jest proporcjonalna do ilości grup aminowych w cząsteczce anionitu.

Wymienniki jonowe stosowane są w postaci granulek mniejszych lub większych, mniej lub więcej pęczniejących w wodzie. Napełniamy nimi rury szklane, podobnie jak przy chromatografii. Granulki wymiennika jonowego w kolumnie stanowią zwykle mały opór dla przypływającego roztworu wodnego. Płyn przepływa przez kolumnę pod wpływem siły ciężkości i nie są na ogół potrzebne urządzenia do przesysania go (próżnią) lub wytłaczania (sprężonym powietrzem).



Rys. 93. Kolumna jonitowa

Aby zapewnić stale całkowite zwilżenie wymiennika jonowego roztworem, odpływ kolumny ma urządzenie syfonowe sięgające swym kolanem aż po jej szczyt.

Kolumny z jonitów mogą odgrywać rolę kolumn chromatograficznych. Po przepuszczeniu przez kolumnę roztworu soli dzielimy zawarty w kolumnie jonit na większą ilość warstw, które osobno eluujemy. Metoda ta pozwala nawet na rozdział izotopów.

Niektóre kolumny jonitowe mają wtopione liczne rurki boczne, pozwalające na wymywanie dowolnych warstw kolumny.

Do elucji mocnych zasad z jonitów używamy rozcieńczonych roztworów mocnych kwasów (HCl, H_2SO_4); do elucji kwasów stosujemy roztwory wodorotlenku sodowego, potasowego lub amonowego.

Za pomocą chromatografii na jonitach możemy rozdzielać metale używając wymienników jonowych o grupach kwasowych (kationitów).

Poszczególne pasma chromatograficzne rozdzielamy za pomocą elucji frakcyjnej, stosując do elucji rozcieńczone roztwory kwasów i zbierając liczne niewielkie frakcje płynu wyciekającego z kolumny. Z frakcji tych można wy-

dzielić w czystej postaci sole metali wchodzących w skład mieszaniny. Tą drogą łatwo udało się rozdzielić sole metali rzadkich z mieszaniny powstałej po chemicznej obróbce minerałów. Metodą tą rozdzielono również pierwiastki powstające podczas rozpadu uranu promieniotwórczego, pierwiastki transuranowe, a mianowicie: ameryk i kiur. Za pomocą tej metody można rozdzielać poszczególne potasowce i wapniowce, a stosując bardzo wysokie kolumny można nawet rozdzielać pierwiastki na izotopy (np. na kolumnie z sodowego zeolitu rozdzielono sole litu na Li^7 i Li^6, sole potasowe częściowo rozdzielono na K^{41} i K^{39}, sole amonowe na zawierające N^{14} i N^{15}). Rozdział ten uwarunkowany jest użyciem płynów o odpowiednim stężeniu jonów wodorowych do właściwej chromatografii i elucji.

Niekiedy do rozdziału metali są używane nie sole proste, lecz połączenia kompleksowe.

W podobny sposób można też rozdzielać różne kwasy stosując anionity.

Wymienniki jonowe pozwalają też na otrzymywanie stężonych roztworów kwasów i soli. Wiele związków chemicznych możemy wyodrębnić z bardzo rozcieńczonych roztworów wodnych, stosując adsorpcję w kolumnach jonitowych i eluując następnie małymi ilościami rozpuszczalnika.

Wymienniki mają też duże znaczenie w usuwaniu z roztworów wodnych jonów niepożądanych z tych czy innych względów. Przepuszczając np. wodę wodociągową najpierw przez kolumnę z kationitem, a potem z anionitem możemy otrzymać wodę praktycznie pozbawioną jonów, jak najlepsza woda destylowana, od której otrzymana woda różni się tylko zawartością nieznacznych ilości związków organicznych, nie pochłanianych przez wymienniki jonowe lub nawet przenikających do wody z samych organicznych jonitów.

Za pomocą wymienników jonowych można również usuwać jony z roztworów koloidalnych.

ELEKTROLIZA

Prąd elektryczny przepuszczany przez wodne roztwory soli nieorganicznych i niektórych związków organicznych oraz przez sole stopione powoduje ich rozkład, nawet do pierwiastków. Zjawisko to nazywamy elektrolizą. W roztworach i stopach znajdują się wolne jony: obdarzone ładunkiem dodatnim — kationy — i ładunkiem ujemnym — aniony. Jony te wędrują pod wpływem różnicy potencjałów do elektrod: kationy — do bieguna ujemnego (katody), aniony — do bieguna dodatniego (anody). W wyniku tej wędrówki wydzielają się na katodzie wolne metale (albo wodór), na anodzie — produkty reakcji wolnych grup kwasowych, przy czym ilość wydzielonych produktów jest proporcjonalna do ilości elektryczności, która w czasie elektrolizy przepłynęła przez elektrolit.

Każdy jon ma stały ładunek elektryczny, a więc i ładunek elektryczny jednego gramorównoważnika jest stały: wynosi on 96 490 kulombów*, czyli 1 faradaj (1 F). Ilość elektryczności równa 96 490 kulombów (amperosekund) powoduje wydzielenie, podczas elektrolizy, 1 gramorównoważnika związku chemicznego.

Prąd o napięciu mniejszym od granicznego nie działa elektrolizująco, musimy więc stosować prąd o większych napięciach, lecz nie o wiele większych, aby uniknąć cieplnego działania prądu zagrzewającego elektrolit proporcjonalnie do mocy prądu płynącego przez elektrolit.

Aby nastąpił rozkład elektrolityczny substancji, napięcie musi mieć wartość równą lub większą od tzw. napięcia rozkładowego, charakterystycznego dla danego rodzaju jonów.

Aby elektroliza przebiegała możliwie szybko, należy przepuszczać przez roztwór prąd stały możliwie niskiego napięcia o możliwie dużym natężeniu. W praktyce stosujemy takie natężenie prądu, aby uzyskać optymalną gęstość** prądu na elektrodach. To optimum gęstości prądu zależy od rodzaju elektrolizowanego związku chemicznego i od postaci, z jakiej chcemy go wydzielić na elektrodzie.

Najekonomiczniejszym źródłem prądu stałego do elektrolizy są prądnice prądu stałego. W pracowniach używamy zwykle prądnic sprzężonych z silnikami elektrycznymi najczęściej trójfazowymi (przetwornice), dzięki czemu uzyskujemy zamianę prądu zmiennego na stały. Prądnice takie dają prąd o maksymalnym napięciu 12—24 V i natężeniu 25—150 A. Regulując za pomocą opornicy suwakowej natężenie prądu zasilającego elektromagnesy, możemy dowolnie regulować napięcie na zaciskach prądnicy i w miarę potrzeby dostosowywać je do warunków elektrolizy. Pozwala to na ekonomiczne wykorzystanie prądu elektrycznego z ograniczeniem strat na ciepło.

Prądnice dają zawsze prąd stały pulsujący, dogodny w produkcji, lecz mniej nadający się do celów naukowych.

Do badań używamy przeważnie baterii dużych akumulatorów ołowianych o dużej pojemności elektrycznej. Do zwykłych celów wystarcza bateria 6—12 dużych akumulatorów samochodowych, połączonych szeregowo, dająca napięcie 12—24 V. Akumulatory składają się z płyt z gąbczastego ołowiu (biegun ujemny) i z dwutlenku ołowiu (biegun dodatni), zanurzonych w wodnym roztworze czystego kwasu siarkowego (rozcieńczonym wodą destylowaną)

---

* 1 kulomb = 1 amperosekunda powoduje wydzielenie 1/96490 gramorównoważnika związku (lub pierwiastka); ilość ta nazywana jest *równoważnikiem elektrochemicznym.*

Jedna amperominuta prądu wydziela 60 : 96490 gramorównoważnika = 0,0006221 geq. Jedna amperogodzina = 3600 : 96490 = 0,037345 geq. Jedna amperodoba wydziela 24 · 360 : : 96490 = 0,8958 gramorównoważnika.

** Gęstość prądu mierzy się stosunkiem natężenia prądu do czynnej powierzchni elektrody. Jednostką gęstości jest amper/cm², skrót A/cm².

o gęstości 22—28° Bé. Pojemność baterii możemy zwiększać przez łączenie ich po kilka równolegle. Po naładowaniu akumulator ołowiany wykazuje napięcie 2,7 V, które szybko spada do 2,0 V, a w okresie rozładowania się zupełnego obniża do 1,8 V. Baterie akumulatorowe muszą być ładowane raz na dwa, trzy tygodnie. W rozładowanym akumulatorze płyty ołowiane szybko kruszeją i rozpadają się. Akumulatory średnio oddają tylko 80% włożonej w nie energii elektrycznej. Średnio na 1 dcm² płyty dodatniej gromadzą 5—10 amperogodzin elektryczności.

Baterie akumulatorów ładujemy prądem stałym z prądnic (przetwornic) lub z prostowników rtęciowych. Napięcie prądu ładującego regulujemy opornicami; zbyt duża gęstość prądu ładowania powoduje niszczenie płyt. Akumulator jest naładowany, gdy z płyt jego obficie wydzielają się pęcherzyki tlenu i wodoru, a gęstość kwasu siarkowego w akumulatorze osiąga prawidłowe granice (w miarę wyładowania obniża się). Akumulatory ładujemy prądem 0,01—0,02 A na 1 cm² powierzchni płyty dodatniej w temperaturze do 35°.

Do prowadzenia elektrolizy możemy też korzystać z prądu zmiennego (z sieci napięcia 110—220 V), który zamieniamy w prąd stały o tymże napięciu za pomocą prostowników rtęciowych.

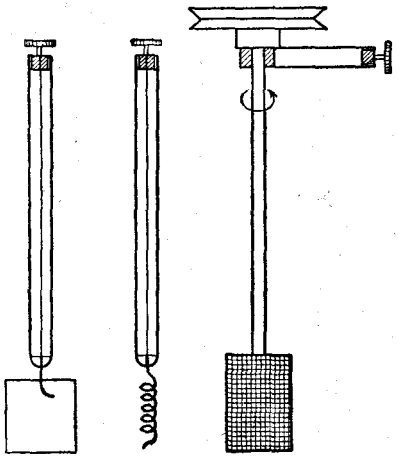
Prostowniki rtęciowe są to szklane naczynia z wtopionymi elektrodami. Z naczyń tych wypompowano powietrze i wlano do nich pewną ilość rtęci. Elektrody prostownika rtęciowego włączamy do sieci prądu, przy czym jedną elektrodą jest rtęć. Prostownik zwykle ma jedną lub trzy elektrody pomocnicze z rtęci, które z ogólną masą rtęci prostownika tworzą łuk elektryczny. Naczynie prostownika napełnia się wtedy gorącymi parami rtęci, przewodzącymi prąd elektryczny w jednym kierunku, tj. od elektrod (zwykle żelaznych) stanowiących bieguny dodatnie do rtęci — bieguna ujemnego. Prostowniki dają prąd stały pulsujący o dość wysokim napięciu (40—220 V) i dużym natężeniu.

Prostowniki rtęciowe są bardzo ekonomiczne w elektrolizie przemysłowej, gdy prąd o wysokim napięciu i dużym natężeniu przepływa przez dużą ilość elektrolizerów połączonych ze sobą szeregowo. Wówczas straty cieplne są niewielkie. W laboratoriach natężenie prądu z prostownika musi być regulowane opornicami z połączonych równolegle dużych żarówek węglowych lub opornicami metalowymi. Powoduje to duże straty prądu na energię cieplną (w opornicach). Podczas elektrolizy w pojedynczych elektrolizerach prądem o dużym napięciu następuje również silne nagrzewanie ich, nie można więc stosować dużych gęstości prądu.

Do elektrolizy używamy zwykle naczyń szklanych lub porcelanowych, najczęściej dużych zlewek lub cylindrycznych słoi, niekiedy słoi sześciennych. Rzadziej wykonujemy elektrolizę w innych naczyniach, np. w kolbach.

Naczynia zwykle musimy chłodzić, aby elektrolizowany roztwór nie na-

grzewał się zbytnio. Słoje umieszczamy w bieżącej wodzie lub w wodzie z lodem. Możemy też owinąć je elastyczną rurką kauczukową, przez którą przepływa zimna woda. Wewnątrz naczynia, w elektrolicie umieszczamy wężownice z rurki szklanej lub metalowej, przez które przepływa woda. Często wężownice metalowe służą jako elektrody. Najczęściej używa się cienkich rurek ołowianych.



Rys. 94. Elektrody

Niekiedy, przeciwnie, nagrzewamy elektrolizowany płyn do pewnej temperatury (gazem lub elektrycznie), stosując nieraz termoregulatory zanurzone w elektrolicie.

Podczas elektrolizy najlepiej jest mieszać elektrolizowaną ciecz mechanicznie, mieszadłem elektrycznym lub prądem sprężonego powietrza wprowadzanym do cieczy przez rurkę szklaną z licznymi małymi otworami. Niekiedy jedna z elektrod umocowana na mieszadle obraca się w cieczy i miesza ją.

Do elektrolizy używane są elektrody z różnych materiałów, zaopatrzone w zaciski do łączenia drutów miedzianych doprowadzających prąd. Bardzo odporne na działanie czynników chemicznych są elektrody węglowe wykonane z prasowanego grafitu lub węgla retortowego. Elektrody mają zwykle postać płyt lub prętów. Również odporne są elektrody ze stopionego magnetytu.

W wielu przypadkach niezastąpione są elektrody platynowe albo z grubego drutu (pręciki, spirale i pętle), albo z siatek z drutu platynowego (płytki i cylindry), albo z blachy platynowej (płyty i cylindry). Do elektrod z blachy i siatki platynowej dolutowane są w płomieniu tleno-wodorowym grube druty platynowe doprowadzające prąd. Druty są wtopione w izolujące je rurki szklane.

W celu zwiększenia powierzchni elektrod platynowych pokrywamy je gąbczastą czernią platynową. Elektrodę umieszczamy w $1-2\%$-owym wodnym roztworze kwasu chloroplatynowodorowego (niekiedy z dodatkiem śladów octanu ołowiawego) i łączymy z biegunem ujemnym akumulatora. Anodę stanowi gruby drut platynowy zanurzony w roztworze. Katoda szybko pokrywa się warstwą czarnej gąbczastej platyny. Elektrody te przechowujemy w wodzie.

Używa się również elektrod z blachy, drutu i siatki niklowej. Często blacha jest perforowana, aby ułatwić mieszanie się cieczy podczas elektrolizy. Elektrody niklowe z blachy i siatki mają zwykle postać cylindryczną.

Stosowane są także elektrody z ołowiu, z prętów lub, częściej, z blachy (często z blachy perforowanej), zwykle w postaci cylindrów, a także elektrody

w postaci pętli i spiral z rury ołowianej, chłodzonej wewnątrz prądem wody.

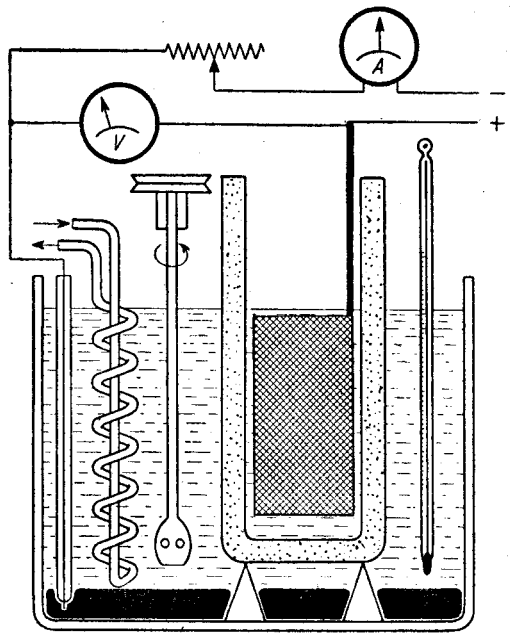
Do specjalnych celów służą elektrody ołowiane pokryte warstwą dwutlenku ołowiu, które otrzymujemy przez utlenienie elektrolityczne w $20^0/_0$-owym kwasie siarkowym, łącząc elektrody ołowiane z dodatnim biegunem akumulatorów i stosując gęstość prądu 0,02 A/cm^2. Możemy je też bezpośrednio przed użyciem pokryć tlenkiem, prowadząc elektrolizę $5—10^0/_0$-owego roztworu ołowinu sodowego przy gęstości 0,004 A/cm^2. Anodę stanowi pręt lub blacha ołowiana. Elektrody te przechowujemy w wodzie.

Rzadziej używane są elektrody z czystego srebra: z blachy, zwykłej lub perforowanej, siatki lub drutu i prętów.

Rzadko też używa się elektrod z blachy, prętów lub siatki miedzianej, niekiedy posrebrzonej lub niklowanej.

Do specjalnych elektroliz używane są elektrody z żelaza.

Wyrabiane są też niekiedy elektrody metalowe w postaci cylindrycznych naczyń i tygli, które równocześnie spełniają rolę naczyń do elektrolizy. Często mają one podwójne ściany, między którymi krąży chłodząca je woda.



Rys. 95. Elektroliza z rtęcią

Do niektórych elektroliz używamy elektrody rtęciowej. Nalewamy wówczas na dno naczynia warstwę rtęci, do której drutem żelaznym, niklowym lub platynowym, izolowanym w rurce szklanej, doprowadzamy prąd elektryczny.

Bardzo często podczas elektrolizy musimy oddzielić płyn elektrolizowany koło katody (katolit) od płynu koło anody (anolit). Wówczas jedną z elektrod umieszczamy w naczyniu — wypełnionym elektrolizowanym płynem — o ścianach przepuszczających prąd elektryczny i zanurzonym w drugim płynie wraz z drugą elektrodą. Takie naczynia nazywamy przeponami (diafragmami). Zwykle są to cylindryczne naczynia z porowatego materiału. Najczęściej używane są przepony z porowatej porcelany i innych mas ceramicznych. Używane są też przepony ze szkła porowatego, naczynia szklane z dnem porowatym, naczynia szklane o dziurkowanych ścianach, które szczelnie owijamy celofanem lub bibułą azbestową. Stosowane są także przepony z tektury

azbestowej, umocowane w specjalnych ramach, naczynia z porowatego cementu, otrzymanego przez zmieszanie zwykłego cementu z gruboziarnistą solą.

Prąd elektryczny doprowadzamy do elektrod grubymi drutami miedzianymi. W obwód prądu włączamy szeregowo amperomierz i suwakową opornicę, pozwalającą na regulowanie natężenia prądu. Ponadto równolegle włączamy wysokooporowy woltomierz.

Niekiedy w obwód prądu włączane są kulombomierze, wykazujące ilość elektryczności, która przepłynęła przez elektrolizer. Najczęściej używane są kulombomierze srebrne, miedziane lub wytwarzające gaz piorunujący.

Kulombomierz srebrny składa się z tygla srebrnego (lub platynowego) połączonego z biegunem ujemnym źródła prądu. Tygiel napełniony jest 10%-owym roztworem azotanu srebrowego, w którym zanurzony jest pręt srebrny owinięty celofanem (aby nie odpadały od pręta do tygla kawałki srebra), połączony z biegunem dodatnim. Podczas elektrolizy srebro osadza się na ścianach tygla. Po zważeniu wymytego wodą i alkoholem i wysuszonego w temp. 160° tygla otrzymujemy ilość osadzonego srebra, skąd obliczamy ilość elektryczności, która przepłynęła przez elektrolizer.

1 amperosekunda (kulomb) powoduje osadzenie 1,118 mg srebra, amperominuta — 67,08 mg, amperogodzina — 4,0248 g, a amperodoba — 96,595 g.

Kulombomierz miedziany składa się z dwóch kawałków blachy miedzianej, owiniętych celofanem, połączonych z biegunem dodatnim i zanurzonych w wodnym roztworze zawierającym 12,5% siarczanu miedziowego, 5% kwasu siarkowego i 5% etanolu. Między tymi blachami znajduje się trzecia cienka blaszka miedziana, połączona z biegunem ujemnym (katoda), na której osadza się miedź. Z ilości osadzonej miedzi obliczamy ilość elektryczności, która przepłynęła przez elektrolizer. 1 amperosekunda powoduje osadzenie 0,3294 mg miedzi.

Kulombomierz wytwarzający gaz piorunujący składa się z zamkniętego naczynia z dwoma elektrodami platynowymi zanurzonymi w 20%-owym kwasie siarkowym. Naczynie połączone jest z biuretą gazową mierzącą objętość wydzielonego gazu. Jedna amperosekunda powoduje wydzielenie 0,1742 ml gazu.

Do elektrolizy stopionych soli używane są tygle z porcelany, kwarcu, szkła lub metali, w których sole te ulegają stopieniu. Niekiedy tygle metalowe wykładane są wewnątrz płytkami węglowymi umocowanymi na specjalnym cemencie. Tygle ogrzewane są gazem lub elektrycznie. Niekiedy, przy dużych natężeniach prądu, ogrzewane są samym prądem elektrycznym płynącym przez elektrolizer. W tyglach tych umieszczamy stop soli i wkładamy do niego elektrodę z metalu lub węgla. Niekiedy elektroda jest otoczona przeponą z siatki metalowej albo rury kwarcowej, porcelanowej lub szamotowej, do zbierania wydzielanego metalu lub związku chemicznego.

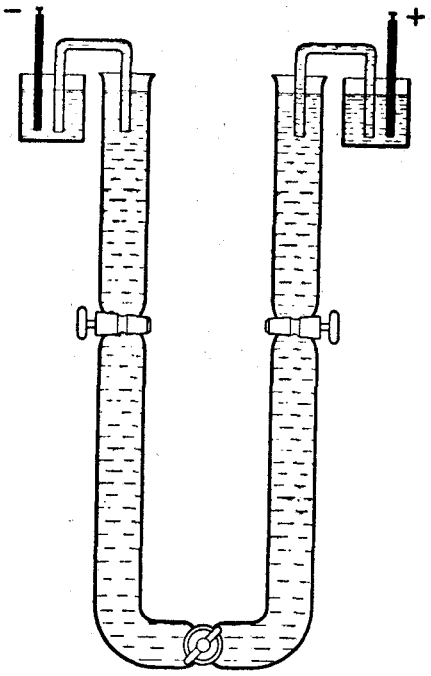
Tygle do elektrolizy mają niekiedy podwójne ściany i są chłodzone wodą.

W tyglach z mas ceramicznych umieszczamy nie jedną, lecz dwie elektrody, bo tygiel taki nie może służyć jako elektroda.

W elektrolizie na większą skalę, nawet w tyglach metalowych, zawsze umieszczamy dwie elektrody.

Działanie prądu elektrycznego na roztwory koloidowe wywołuje zjawisko tzw. elektroforezy. Cząstki koloidowe mają zwykle ładunek elektryczny ujemny lub dodatni. W polu elektrycznym cząstki wędrują więc do bieguna dodatniego lub ujemnego, przy czym szybkość ruchu jest proporcjonalna do napięcia między elektrodami.

Do elektroforezy używane są naczynia szklane w kształcie litery U, zaopatrzone w parę kurków szklanych. Naczynia wypełniamy roztworem koloidowym w rozpuszczalniku przewodzącym elektryczność. Do obu ramion rurki doprowadzamy stały prąd elektryczny, o napięciu 110—220 V, za pomocą naczyń lewarowych (niekiedy wypełnionych agar-agarem w stężonych roztworach różnych soli) zawierających elektrody węglowe zanurzone w płynach buforowych lub elektrody metalowe w roztworach soli tegoż metalu (elektrody niepolaryzujące się). W miarę przepuszczania prądu przez U-rurkę, koloid gromadzi się w górnych częściach jednego ramienia, skąd może być pobrany pipetą, po zamknięciu kurków zapobiegających mieszaniu się cieczy.



Rys. 96. Aparat do elektroforezy

Elektroforezę można również przeprowadzić w kolumnie chromatograficznej wypełnionej adsorbentem (zwykłymi adsorbującymi proszkami lub jonitami). Od góry i dołu do kolumny jest doprowadzany prąd stały o dużym napięciu, za pomocą odpowiednich lewarów z elektrolitem. Lewary łączy się z elektrodami niepolaryzującymi się.

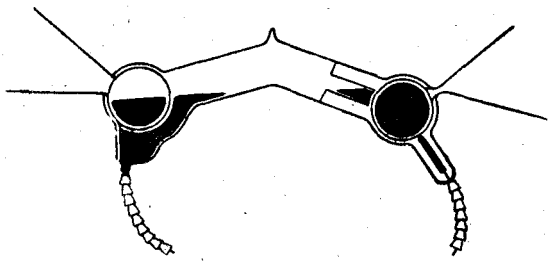
NAŚWIETLANIE

Wiele reakcji chemicznych przebiega szybciej pod wpływem krótkofalowej energii świetlnej. Łączenie się chloru z tlenkiem węgla następuje z ogromną szybkością, gdy gazy te naświetlimy promieniami nadfioletowymi. Również chlor łączy się z wodorem pod wpływem tych promieni.

Reakcje fotochemiczne najlepiej wykonywać w rurach i naczyniach kwarcowych, przenikliwych dla promieni nadfioletowych.

Można używać też naczyń z twardych szkieł borokrzemowych (Pyrex, Duran, Rasotherm), również przenikliwych dla promieni krótkofalowych.

Do naświetlania służą zwykłe żarówki o włóknach wolframowych i dużej mocy (100 — 500 W), umieszczone w oprawkach z reflektorami srebrzonymi lub z blachy glinowej.



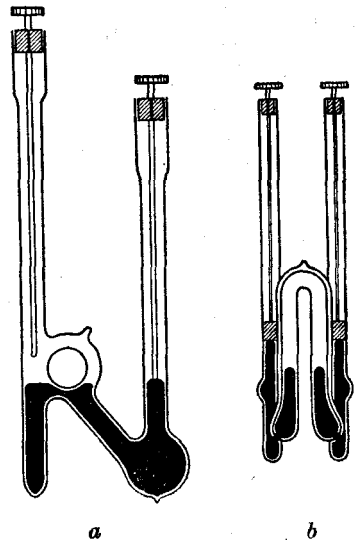
Rys. 97. Palnik kwarcowy rtęciowy

Rzadziej używane są łukowe lampy elektryczne.

Najlepszym źródłem promieni nadfioletowych są lampy kwarcowe rtęciowe (palniki rtęciowe). Są to próżniowe rurki kwarcowe z wtopionymi elektrodami, napełnione niewielką ilością rtęci. Zwykle mają kształt liter U lub C, tak aby tylko wokół elektrod zbierała się warstwa rtęci. Elektrody łączymy ze źródłem prądu stałego (o odpowiednim napięciu i mocy). W przypadku prądu stałego natężenie prądu regulowane jest opornicami z równolegle połączonych żarówek węglowych lub opornicami suwakowymi.

Używane są też palniki w kształcie litery V o przylegających do siebie ramionach; palniki te można umieścić wewnątrz aparatów, a nawet zanurzyć w cieczy.

Palniki rtęciowe można też zasilać prądem zmiennym. Palniki takie mają kształt litery Y i trzy elektrody, które, przez odpowiednie opory, łączymy z trzema fazami prądu (lub zaciskami transformatora czy autotransformatora). Transformatory zasilamy jedną fazą prądu zmiennego. Między elektrodami rtęciowymi powstaje łuk elektryczny bogaty w promienie o krótkiej fali.



Rys. 98. Palniki rtęciowe: *a* — punktowy, *b* — zanurzeniowy

Do naświetlania służą też długie rury jarzeniowe (z konstrukcji podobne do fluoryzujących rur jarzeniowych do oświetlania), wykonane ze szkła przenikliwego dla promieni krótkofalowych, wypełnione parami rtęci.

Używane są też kwarcowe palniki kapilarne, bardzo małych rozmiarów,

wypełnione rtęcią i azotem (lub neonem) pod wysokim ciśnieniem, dające łuk elektryczny o wielkiej sile światła.

Stosowane są także lampy kwarcowo-rtęciowo punktowe, w których łuk elektryczny powstaje między rtęcią (katodą) i drutem z wolframu (anodą). Płoną one już przy napięciu 12—18 V i natężeniu prądu 3,4—4 A.

Do reakcji fotochemicznych można też stosować bezpośrednie naświetlanie promieniami słonecznymi.

PRACA Z GAZAMI

Najczęściej do wytwarzania gazów z substancji stałych przez działanie ciekłym odczynnikiem używany jest aparat Kippa. Kulisty lejek ze szlifem, zwykle zamknięty korkiem z rurką bezpieczeństwa (o dwóch kulach), służy za zbiornik cieczy. Lejek ten wkładany jest do szklanego naczynia złożonego z dwóch kul połączonych przewężeniem i zaopatrzonych w tubusy. Dolna kuła jest zbiornikiem cieczy, z tubusem zamykanym korkiem do odlewania cieczy przy myciu aparatu. W górnej kuli umieszcza się substancję stałą w kawałkach. Tubus tej kuli zamknięty jest korkiem z kurkiem szklanym do doprowadzania gazu.

Podobną rolę jak aparat Kippa spełniają dwie butelki z tubusami, zatkane korkami z rurkami szklanymi połączonymi rurką kauczukową. W jednej butelce, najlepiej na warstwie żwiru (granitowego lub ceglanego), umieszczamy stały związek chemiczny, zamykamy ją od góry korkiem szklanym z rurką do odprowadzania gazu. Drugą butelkę ustawiamy na wyższym poziomie i wlewamy do niej odczynnik ciekły, który, działając na substancję stałą w pierwszej butelce, spowoduje wydzielanie gazu. Można ją zamknąć korkiem z rurką bezpieczeństwa.

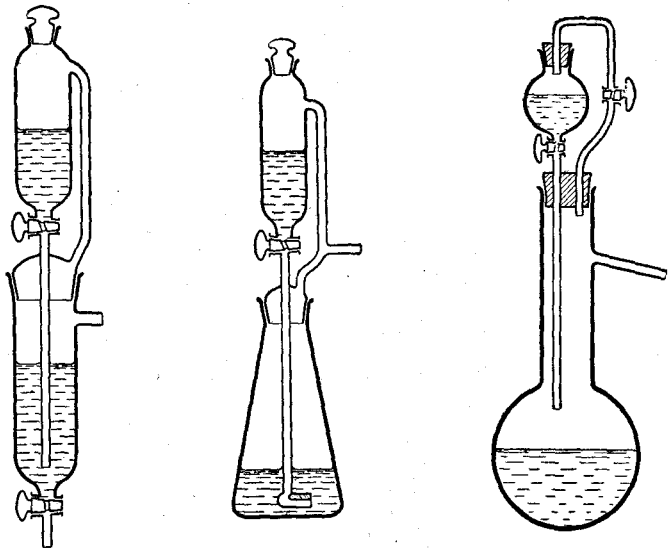
Na podobnej zasadzie zbudowany jest rzadko używany aparat Bunsena.

Wiele gazów otrzymujemy przez działanie ciekłymi odczynnikami na różne substancje stałe lub ciekłe. Z dużego wkraplacza, umocowanego za pomocą korka w szyjce kolby ssawkowej, powoli wkraplamy ciecz na ciała stałe lub na drugą ciecz znajdującą się w kolbie. Wytwarzający się gaz odprowadzamy boczną rurką kolby ssawkowej. Zamiast kolby ssawkowej używane są kolby destylacyjne, które można ogrzewać na łaźni lub na siatce. Można też używać butelek o trzech szyjkach (tzw. flaszki Wulffa). Na zasadzie tej jest zbudowane wiele aparatów do wytwarzania gazów, np. aparat Honischa.

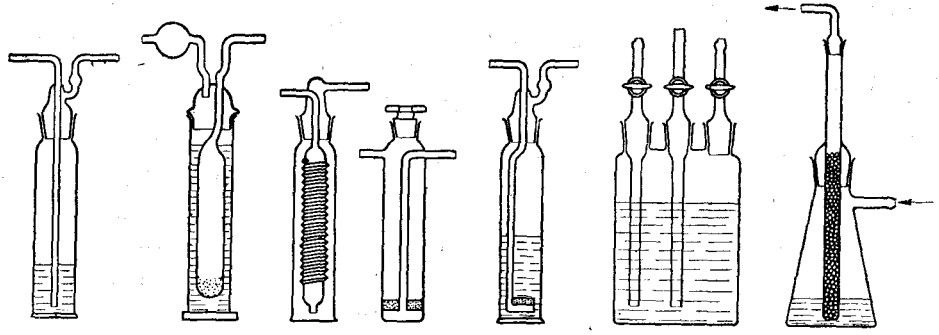
Gazy wytwarzamy też przez rozkład termiczny (ogrzewanie lub prażenie) ciał stałych, w probówkach, kolbach, retortach i rurach szklanych, zamkniętych korkami z rurkami szklanymi do odprowadzania gazów. Używane są też kolby, retorty i rury z porcelany, polewanej szamoty, żelaza lub miedzi.

Do odprowadzania gazów używa się rurek kauczukowych, szklanych lub metalowych, np. giętkich rurek ołowianych.

Rurki te zwykle łączymy z rurkami bezpieczeństwa. Są to rurki szklane z odgałęzieniem bocznym (w kształcie litery T), zanurzonym w rtęci lub innym płynie w cylindrze szklanym. W razie nadmiernego ciśnienia nadmiar gazu uchodzi przez rtęć na zewnątrz.



Rys. 99. Aparaty do otrzymywania gazów



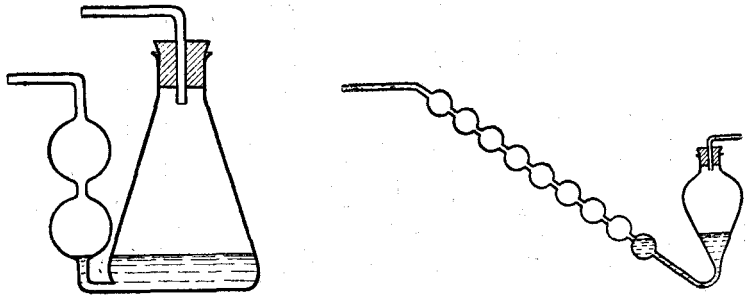
Rys. 100. Płuczki

Używane są też wentyle — rurki bezpieczeństwa — innych kształtów.

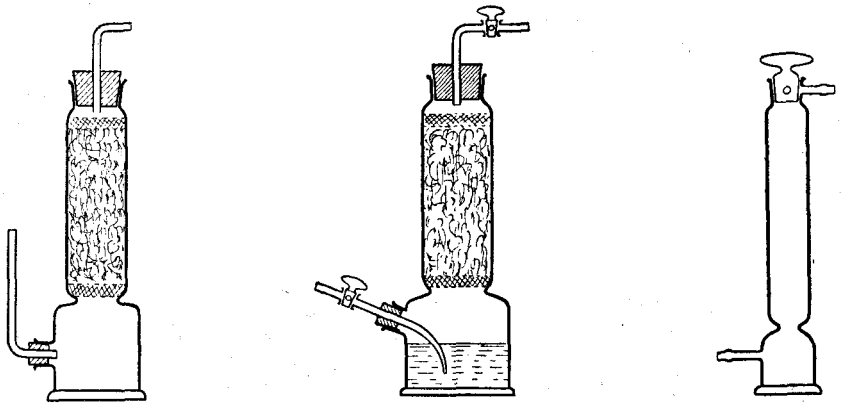
Wydzielane gazy musimy zwykle oczyścić i osuszyć. W tym celu przepuszczamy je przez płuczki z substancjami pochłaniającymi zanieczyszczenia i wilgoć. Stosujemy różnego rodzaju płuczki, np.: płuczki Drechsela, śrubowe, dzwonowe, płuczki z płytkami ze szkła porowatego i in. Niewielkie ilości gazów możemy przemywać w U-rurkach z przewężeniami (rurki Peligota).

Jako środki pochłaniające wilgoć stosuje się: chlorek wapniowy granulowany i wyprażony, bromek wapniowy, wapno palone, granulowany wodorotlenek

sodowy lub potasowy, nadchloran magnezowy i pięciotlenek fosforu osadzony na pumeksie. Niekiedy do osuszenia gazów stosujemy żel krzemionkowy, aktywowany tlenek glinowy oraz płatki metalicznego sodu. Do oczyszczania gazów z produktów kwaśnych (np. dwutlenek węgla) służy wapno sodowane.



Rys. 101. Naczynia do płukania gazów



Rys. 102. Wieże do suszenia gazów

Substancje te umieszczamy pomiędzy zatyczkami z waty szklanej w długich szerokich rurach zamkniętych korkami z rurkami szklanymi z kurkiem, do wprowadzania i odprowadzania gazów.

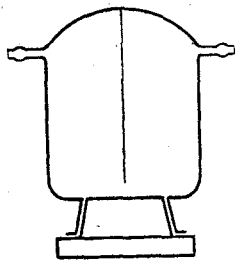
Często używane są też szklane kolumny-wieże do suszenia gazów. Flaszki Wulffa wypełnione środkami pochłaniającymi wilgoć spełniają podobną rolę.

W handlu znajdują się też podobne wieże, których dolna część spełnia rolę płuczki do płukania gazu (przez ciecz), a górna — wieży absorpcyjnej.

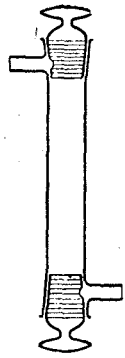
Niewielkie ilości gazu suszymy w U-rurkach z kurkami szklanymi, lub bez nich, albo w rurkach prostych z kurkami (rurki Blumera) lub bez kurków.

Przepływ gazu regulujemy kurkami szklanymi lub metalowymi. Do ścisłej regulacji gazów służą precyzyjne kurki metalowe. Często zamiast kurków

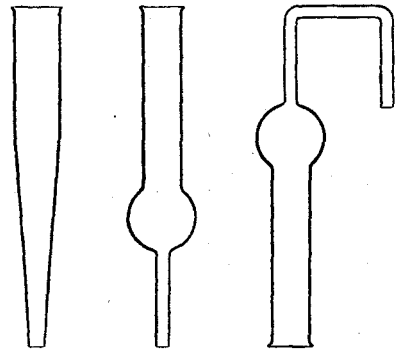
posługujemy się zakładanymi na rurki kauczukowe mosiężnymi ściskaczami Hofmanna, pozwalającymi nawet na precyzyjne zmniejszanie światła rurki. Gdy chcemy przerwać przepływ gazu, zaciskamy rurkę kauczukową sprężynowym ściskaczem Mohra.



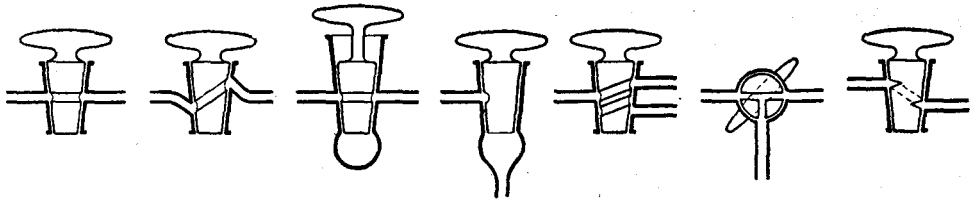
Rys. 103. Naczynie do suszenia gazów



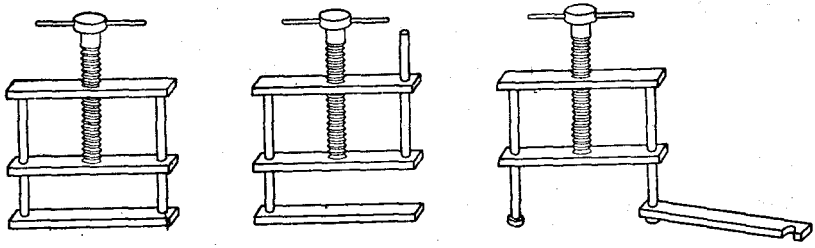
Rys. 104. Rurka Blumera



Rys. 105. Rurki do chlorku wapniowego



Rys. 106. Kurki szklane

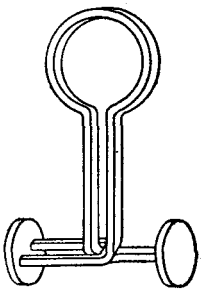


Rys. 107. Zaciski Hoffmanna

Szybkość przepływu gazu mierzymy najczęściej odpowiednio wycechowanymi manometrami różnicowymi (reometrami). Są to rurki szklane, ze zwężeniem (dysza) w środku lub z kurkiem szklanym, do których z obu stron zwężenia wlutowana jest U-rurka wypełniona do połowy płynem (wodą, naftą, olejem, kwasem siarkowym, rtęcią itd.). Podczas przepływu gazu, wskutek zwężenia rurki, po obu stronach zwężenia wytwarza się różnica ciśnień, mierzona różnicą poziomów w U-rurce, proporcjonalna do szybkości przepływu

gazu; łatwo więc można wykalibrować podziałkę, by z różnicy poziomów U-rurki odczytać objętość gazu przepływającego w jednostce czasu (np. litry gazu na minutę).

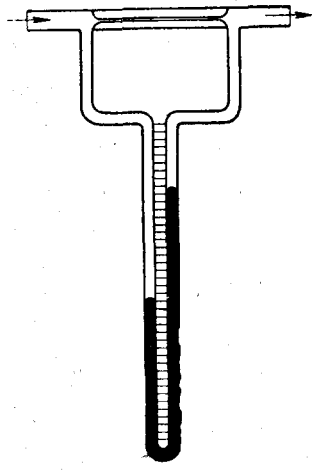
Na tej zasadzie skonstruowano tzw. wagi pierścieniowe, wskazujące ilości przepływającego gazu w jednostce czasu lub nawet zapisujące je na ruchomej taśmie papierowej.



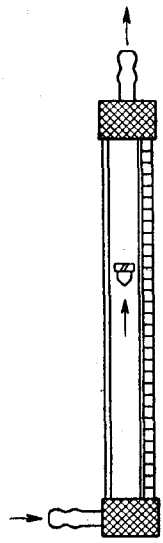
Rys. 108. Zacisk Mohra

Do mierzenia szybkości przepływu gazów stosowane są też rotametry. Są to pionowe rury szklane zwężające się nieco ku górze, w których znajduje się lekki pływak z śrubowymi wcięciami z metalu lub plastyku, unoszony do góry przez prąd płynącego gazu. Pływak obraca się i unosi tym wyżej, im silniejszy jest prąd. Rurkę tę można wyskalować i mierzyć szybkości przepływu gazu, obserwując poziom górnej krawędzi pływaka.

Do mierzenia objętości przepływającego gazu służą gazomierze wskazówkowe, składające się ze szczelnego blaszanego naczynia w kształcie walca. W naczyniu tym, wypełnionym do połowy płynem (np. wodą, wysokowrzącą naftą, ciekłą parafiną), obraca się blaszany bęben podzielony na komory, do których rurką dopływa gaz. Gaz wypełnia komory, które stają się wtedy lżejsze, podnoszą się do góry w cieczy, obracając bęben. Ponad poziomem cieczy gaz uchodzi z komory i wypływa rurą wylotową gazomierza, a opróżniona komora zanurza się z powrotem.



Rys. 109. Manometr różnicowy

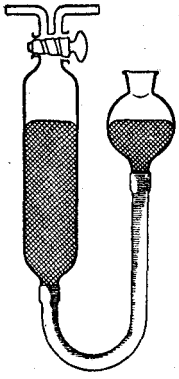


Rys. 110. Rotametr

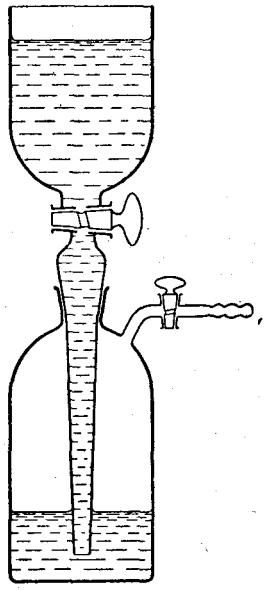
Ruch obrotowy bębna, wywołany przepływem gazu, przenoszony jest na układ kółek zębatych połączonych ze wskazówkami, wskazującymi na tarczy gazomierza objętość gazu, który przez niego przepłynął. W handlu znajdują się też gazomierze „suche", bez płynu, zbudowane podobnie, jak zwykły gazomierz do gazu świetlnego.

Gazy zbieramy w gazometrach. Małe ilości możemy gromadzić w biuretach gazowych, zaopatrzonych w kurek szklany i lejek z cieczą połączony rurką kauczukową z dolną rurką biurety.

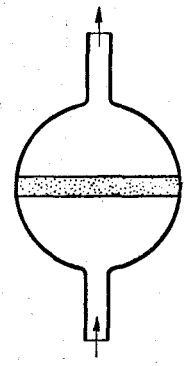
Większe ilości gazu wprowadzamy do butelki z tubusem, zamkniętej korkiem z kurkiem szklanym. Tubus butelki zamknięty korkiem z rurką szklaną łączy się rurką kauczukową z drugą butelką, wypełnioną płynem i umieszczoną na wyższym poziomie. Gaz zbierający się w pierwszej butelce wypiera z niej wodę przez rurkę kauczukową do drugiej butelki z tubusem.



Rys. 111.
Biureta
gazowa



Rys. 112.
Gazometr szklany



Rys. 113.
Filtr gazowy
ze szkłem spiekanym

Na tej zasadzie zbudowane są też powszechnie używane gazometry z blachy metalowej wypełnione cieczą.

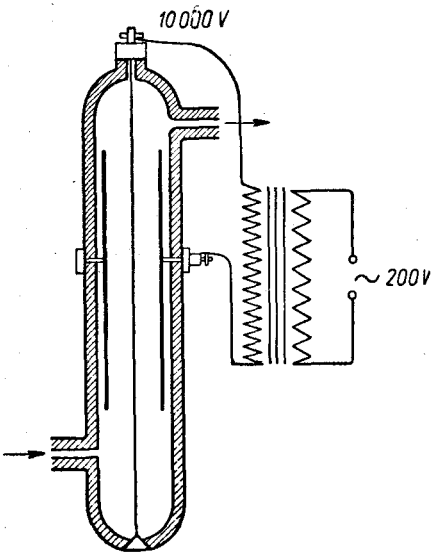
Gazometry i biurety gazowe wypełniamy najczęściej wodą. Jeśli gaz dobrze rozpuszcza się w wodzie, używamy nasyconych roztworów soli: soli kuchennej (dla chloru), chlorku wapniowego (dla dwutlenku węgla); niekiedy stosujemy ciekłe związki organiczne lub rtęć.

Gazy często zawierają pyły. W celu odpylenia przepuszczamy je przez rurki z przegródkami ze szkła porowatego, które zatrzymuje większe cząstki pyłu. Dokładniejsze odpylenie osiągamy przepuszczając gaz przez rury wypełnione szczelnie watą bawełnianą lub szklaną, albo azbestem.

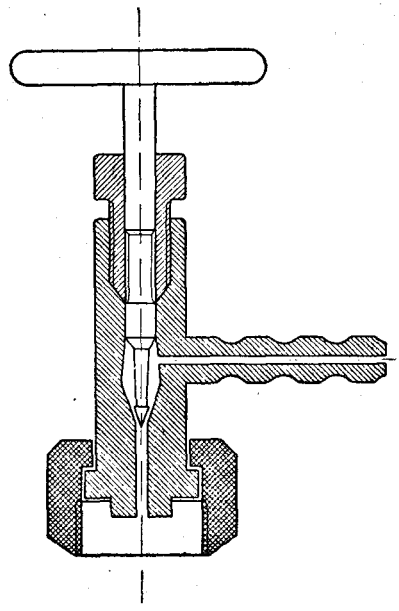
Do usuwania dużych ilości pyłu z przepływającego gazu używane są odpylacze elektrostatyczne. Składają się one z długich rur szklanych, w środku których jest zawieszony lub napięty drut oporowy. Na wierzchu lub wewnątrz rury nawinięty jest drut oporowy albo rura pokryta jest zewnątrz cienką blaszką metalową, połączoną z dużą cewką indukcyjną lub transformatorem olejowym o napięciu 10 000 V. Drugi biegun cewki łączy się

z drutem wewnątrz rury. Zmiany pola elektrostatycznego wysokiego napięcia, między ścianami rury i drutem w jej wnętrzu, powodują odpylenie gazu przepływającego przez rurę. Pył osiada na drucie i ścianach rury i opada na jej dno.

Zamiast nawijać drut lub folie metalowe zewnątrz rury odpylacza często umieszczamy je na ścianach zewnętrznych.



Rys. 114. Odpylacz elektrostatyczny



Rys. 115. Wentyl iglicowy

Większe ilości gazu zbieramy w gazometrach dzwonowych, zbudowanych jak małe gazometry w gazowni. Niekiedy niektóre gazy gromadzimy w workach z kauczuku lub płótna impregnowanego gumą.

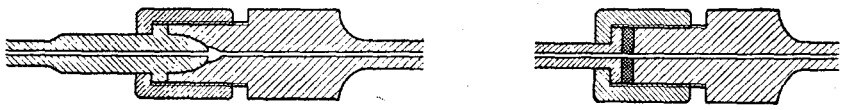
Gazy można przechowywać i gromadzić w butlach stalowych pod zwiększonym ciśnieniem (zwykle kilkudziesięciu atmosfer). Butle zaopatrzone są oczywiście w zawory zamykające. W przypadku zaworów do tlenu i podtlenku azotu nie powinno się używać zwykłych olejów smarowych (zawory suche), lecz tylko silikonowe, smary bowiem zapalają się i wybuchają od sprężonego tlenu. Zawory butli stalowych mają gwint do łączenia nakrętkami z aparaturą.

Do regulacji wypływu gazów z butli używane są wentyle redukcyjne. Używane są też wentyle redukcyjne z przeponą z gumowanej tkaniny, uciskaną śrubami regulującymi ciśnienie. Przepony łączy się za pomocą dźwigni z wentylem doprowadzającym gaz z butli do przestrzeni pod przeponą. Urządzenie to pozwala na utrzymanie stałego, dowolnego niższego ciśnienia w przestrzeni podprzeponowej, z której odpływa gaz zamykany przez zawór. Wentyle redukcyjne mają dwa manometry: jeden wskazuje ciśnienie panujące

wewnątrz butli, drugi — ciśnienie w przestrzeni podprzeponowej, a więc zredukowane ciśnienie wypływającego gazu.

Zawory redukcyjne używane są głównie dla gazów znajdujących się w butli pod wysokim ciśnieniem (tlen, wodór, metan, etylen, azot itd.).

Do regulacji wypływu gazów znajdujących się pod niższym ciśnieniem służą zawory iglicowe. Wewnątrz zaworu znajduje się iglica metalowa, połączona ze śrubą regulującą (zmniejszającą i zwiększającą) wypływ gazu z butli. Wyrabiane są one z mosiądzu, brązu fosforowego lub ze stali nierdzewnej. Do amoniaku nie należy używać zaworów z materiałów zawierających miedź (NH_3 działa na Cu).



Rys. 116. Łączenia rurek metalowych

Gaz z zaworów odprowadzamy grubościennymi rurkami kauczukowymi, często mającymi ściany wzmocnione tkaninami lub chronione z zewnątrz elastycznym płaszczem metalowym. Rurki takie wytrzymują nawet ciśnienie kilkudziesięciu atmosfer.

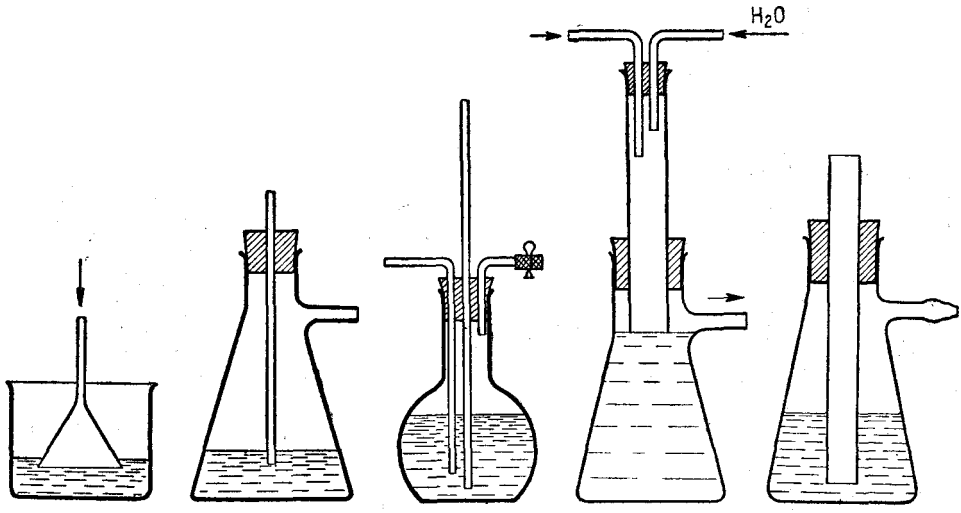
Do ciśnień wyższych używane są rurki miedziane lub stalowe o małym przekroju. Łączymy je ze sobą za pomocą muf i nakrętek, wklinowanych w siebie lub stykających się płaskimi powierzchniami za pośrednictwem uszczelek z fibry, prasowanego azbestu, twardego ołowiu, glinu lub miedzi. Do muf i nakrętek przylutowujemy rurki srebrem lub cyną. Mufy najczęściej są wykonane z mosiądzu i brązu, niekiedy ze stali zwykłej lub kwasoodpornej.

Gazy sprężamy w butlach za pomocą wielostopniowych kompresorów tłokowych (poruszanych silnikami elektrycznymi). Do kompresorów do tlenu i podtlenku azotu nie można używać zwykłych olejów smarowych, lecz oleje silikonowe lub wodę. Kompresory do chloru smarujemy stężonym kwasem siarkowym.

Ciśnienie gazów mierzymy za pomocą manometrów. Aparaty te mają płaską, zatopioną z jednej strony rurkę metalową, zgiętą w półkole, połączoną z dźwignią i kółkami zębatymi ze wskazówką. Gdy do wnętrza rurki dostaje się sprężony gaz, rozgina się ona i przesuwa wskazówkę na skali, wycechowanej np. w atmosferach.

Butle stalowe używane do gazów powinny być sprawdzone na wytrzymałość, za pomocą specjalnych hydraulicznych pras olejowych. Butle do sprężonego powietrza, azotu, wodoru, tlenu, tlenku węgla, metanu powinny być poddawane próbom na 225 atm, co 5 lat; gazy znajdujące się w nich są sprężone do 150 atm. Butle do dwutlenku węgla sprawdzane są na 190 atm.;

gaz w tych butlach ma ciśnienie 57 atm. Butle do butanu, acetylenu, propanu i chloru są sprawdzane na 25 atm. Acetylen, rozpuszczony w acetonie, przechowuje się pod ciśnieniem 15 atm, chlor pod ciśnieniem 6,5 atm, butan i propan pod ciśnieniem 4 atm. Butle do amoniaku (z zaworami stalowymi) sprawdzamy na 30 atm, znajdujący się w nich gaz ma prężność 9 atm. Butle do



Rys. 117. Urządzenia do absorpcji gazów

dwutlenku siarki są sprawdzane na 12 atm i gaz w butli ma prężność 3,2 atm Gazy palne: wodór, metan, tlenek węgla, butan, propan, acetylen mają lewy gwint w zaworze, gazy niepalne mają gwint prawy.

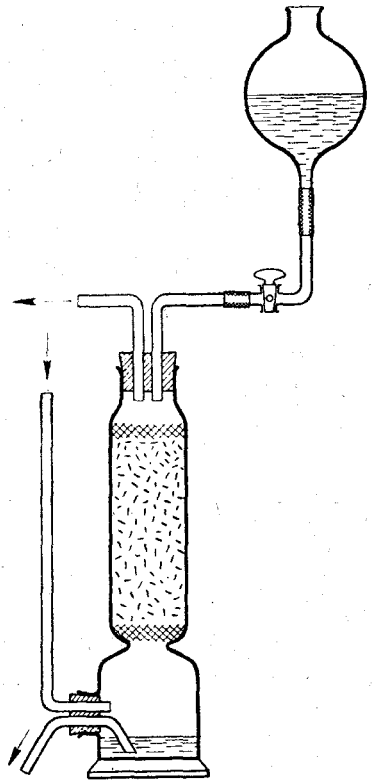
Często rozpuszczamy gazy w cieczach. Zwykle jest to połączone z wydzielaniem się dużych ilości ciepła, trzeba więc stosować chłodzenie. W celu otrzymania roztworu gazu przepuszczamy gaz przez ciecz lub nad jej powierzchnią. Gazy bardzo dobrze rozpuszczalne w danej cieczy możemy np. wpuszczać na powierzchnię cieczy za pomocą lejka szklanego stykającego się z powierzchnią cieczy.

Inne gazy możemy wpuszczać przez rurkę szklaną umocowaną w korku zatykającym kolbę z rozpuszczalnikiem, w której jest umocowana długa rurka bezpieczeństwa, sięgająca dna kolby.

Możemy również nasycać gazem ciecze w płuczkach, przepuszczając przez nie gaz. Należy wówczas przed płuczką z cieczą umieścić drugą płuczkę pustą, do której w razie zwolnienia przepływu gazu mogłaby być wessana ciecz. Do tego celu służą też płuczki z dzwonowatymi wypływami gazu.

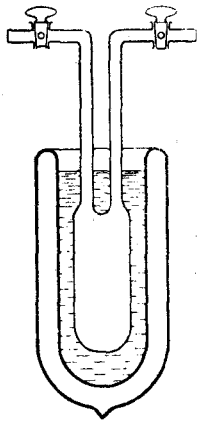
Można także nasycać ciecze gazami w wysokich rurach szklanych, do których od dołu wpuszczamy gaz przez dno z porowatego szkła. Pozwala to na rozdrobnienie masy gazu na małe pęcherzyki.

Do nasycania cieczy gazami używane są też szklane wieże absorpcyjne, wypełniane kawałkami pumeksu, czystego koksu lub porowatej porcelany oraz kawałkami rurek szklanych lub pierścieniami porcelanowymi (Raschiga). Gaz do wieży wprowadzamy od dołu. Z góry za pomocą sitka szklanego z małymi otworami zraszamy wypełnienie wieży cieczą. Gaz płynie z dołu do góry, styka się na wielkiej powierzchni z cieczą i szybko się w niej rozpuszcza. Roztwór nasycony gazem wycieka z dołu wieży.



Rys. 118. Wieża do absorpcji gazów w cieczach

Gazy możemy skraplać. W handlu znajdują się aparaty do skraplania gazów tzw. trwałych (np. powietrza, wodoru) oparte na zasadzie aparatów Lindego, zaopatrzone w sprężarki, poruszane silnikami elektrycznymi, i aparaturę chłodzącą rozprężającą. Skroplone gazy zbieramy w srebrzonych naczyniach dewarowskich, o podwójnych ścianach, między którymi znajduje się próżnia, termicznie izolująca wnętrze naczynia.



Rys. 119. Rurka do skraplania gazów

Wiele gazów możemy skroplić przez ochłodzenie. Do tego celu służą U-rurki z obu stron zamknięte kurkami szklanymi, umieszczone w naczyniach Dewara wypełnionych skroplonym powietrzem, roztworami stałego dwutlenku węgla w eterze, acetonie lub etanolu, albo wreszcie w mieszaninie lodu z solą, w zależności od własności fizycznych gazu. Z rurki usuwamy powietrze prądem gazu, otwierając oba kurki, następnie zamykamy kurek odprowadzający gaz i przez otwarty wprowadzający wpuszczamy do ochłodzonej rurki gaz, który się w niej skrapla. Po napełnieniu naczynia skroplonym gazem zamykamy drugi kurek i odłączamy rurę doprowadzającą gaz.

Wiele gazów możemy skroplić przepuszczając je przez wężownicę szklaną chłodzoną lodem z solą, roztworami dwutlenku węgla lub skroplonym powietrzem. Z chłodnicy skroplony gaz ścieka do odbieralnika chłodzonego tymi samymi mieszaninami oziębiającymi.

REAKTORY CIŚNIENIOWE

Niektóre reakcje chemiczne przebiegają w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia substancji reagujących z sobą (reagentów), inne znów przebiegają w fazie gazowej. Reakcje takie, rzecz oczywista, trzeba wykonywać w zamkniętych naczyniach.

Często reakcje pod ciśnieniem przeprowadzane są w zatopionych rurach ze szkła, oczywiście, gdy ciśnienie podczas reakcji nie jest zbyt wysokie, bo inaczej rura ulegnie rozerwaniu.

Do tego celu stosowane są grubościenne rury z trudno topliwego szkła, najlepiej ze szkła o małym współczynniku rozszerzalności termicznej, jak Pyrex, Duran, Rasotherm (te najtrudniej pękają wskutek zmian temperatury). Zwykle używane są rury o średnicy 2,5 do 5 cm, w których umieszczamy substancje reagujące z sobą. Jeden koniec rury jest uprzednio zatopiony w kształcie grubościennej półkuli; drugi koniec wyciągamy w grubościenną kapilarę, w płomieniu dmuchawki, i również zatapiamy.

Rury owijamy w tekturę azbestową, umieszczamy w luźno zamkniętych (nakrętkami lub zasuwami) rurach żelaznych, które kładziemy w piecach rurowych i ogrzewamy do żądanej temperatury.

Najlepsze są elektryczne piece rurowe. Rury żelazne stanowiące osłonę dla znajdujących się w nich rur szklanych umieszczamy w rurach metalowych, na które, po dobrym odizolowaniu, nawinięto drut oporowy, ogrzewający do żądanej temperatury. Często w rurach jest umocowana termopara do mierzenia temperatur. Rury można też uprzednio skalibrować na żądane temperatury, włączając w obwód prądu grzejącego odpowiednio wycechowany amperomierz.

Do ogrzewania pieców rurowych korzysta się zwykle z prądu zmiennego stosując urządzenia pozwalające na regulację natężenia. Do tego celu służą autotransformatory, transformatory o zmiennej przekładni i opornice.

Często stosowane są gazowe piece rurowe, w których w osłonie metalowej znajdują się zwykle cztery rury żelazne, służące za ochronę rur szklanych. Piec od dołu ogrzewany jest płaskim palnikiem gazowym o wielu małych płomykach (perforowane rury metalowe do gazu). Palnik ma kurek regulujący dopływ gazu oraz może być dowolnie podnoszony i opuszczany. Pozwala to na nastawienie wnętrza pieca na żądaną temperaturę. Z wierzchu, w pokrywie pieca, znajdują się otwory do wypływu gorących gazów spalinowych; otwory te możemy dowolnie zwiększać lub zmniejszać za pomocą zasuwek. W pokrywie znajduje się również gilza dla termometru wskazującego temperaturę wnętrza pieca.

Niekiedy trzeba mieszać substancje w zatopionej rurze. Wówczas piec rurowy zmontowany jest na trzęsawce, wolno poruszającej się w jedną i drugą stronę wzdłuż osi, oczywiście ułożonych poziomo.

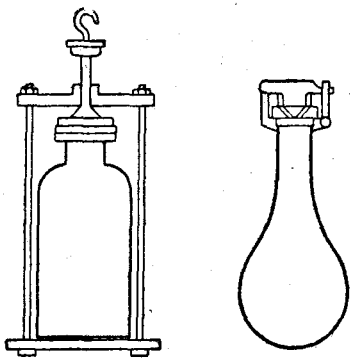
Rury mogą być obracane w piecu wokół swej osi. Osłony z rur żelaznych

mają wówczas w obu swych końcach osie metalowe w panewkach; na jednej osi umocowane jest kółko z rowkiem.

Rury te umieszczamy w piecu oraz łączymy ich kółko za pomocą koła pasowego z silnikiem elektrycznym (z redukcją obrotów).

W celu lepszego mieszania zawartości rur zatapiamy w nich również kulki ze szkła lub porcelany, ułatwiające mieszanie i rozcieranie użytych związków chemicznych.

Po zakończonym ogrzewaniu rury ochładzamy w osłonach metalowych i przez ostrożne ogrzanie i stopienie kapilary w płomieniu dmuchawki wypuszczamy nagromadzone gazy, a dopiero potem je otwieramy.



Rys. 120. Butelki ciśnieniowe

Niektóre reakcje wysokociśnieniowe można wykonywać w rurach metalowych, ze stali kwasoodpornej i brązu fosforowego, stali, miedzi itd., zamykanych nakrętkami z uszczelkami z fibry wulkanizowanej, twardego azbestu, twardego ołowiu, glinu lub miedzi. Niekiedy mają one kryzy z otworami i pokrywami z grubego metalu przymocowane za pomocą śrub i nakrętek. Rury te uszczelnia się podkładkami z metali, azbestu lub fibry.

Grubościenne rury metalowe, zaopatrzone w wentyle wpustowe i wypustowe, służą do reakcji katalitycznych z gazami pod ciśnieniem (np. do syntezy amoniaku z wodoru i azotu). Sprężone gazy są wprowadzane do rur przez wentyle wpustowe; rury ogrzewane są elektrycznie. Produkty reakcji odprowadza się przez wentyle wypustowe. W rurach są zmontowane manometry.

Do niektórych reakcji pod niewielkimi ciśnieniami są używane butelki i kolby grubościenne, najlepiej ze szkła Pyrex, Duran, Rasotherm, zamykane za pomocą uszczelnień kauczukowych korkami porcelanowymi lub okrągłymi kawałkami matowego szkła przyszlifowanego do kryz ich szyjek. Szkło jest naciskane na kryzy za pomocą specjalnych metalowych prasek, więc butelki są szczelnie zamykane.

Najczęściej do reakcji ciśnieniowych używane są autoklawy. Są to metalowe cylindryczne naczynia o półkulistym dnie, zaopatrzone w kryzy z otworami do śrub do umocowania pokryw.

Aparaty te są zamykane grubymi metalowymi pokrywami z otworami do śrub przechodzących przez otwory kryz. Pokrywy dociskane przez śruby i nakrętki szczelnie zamykają autoklaw.

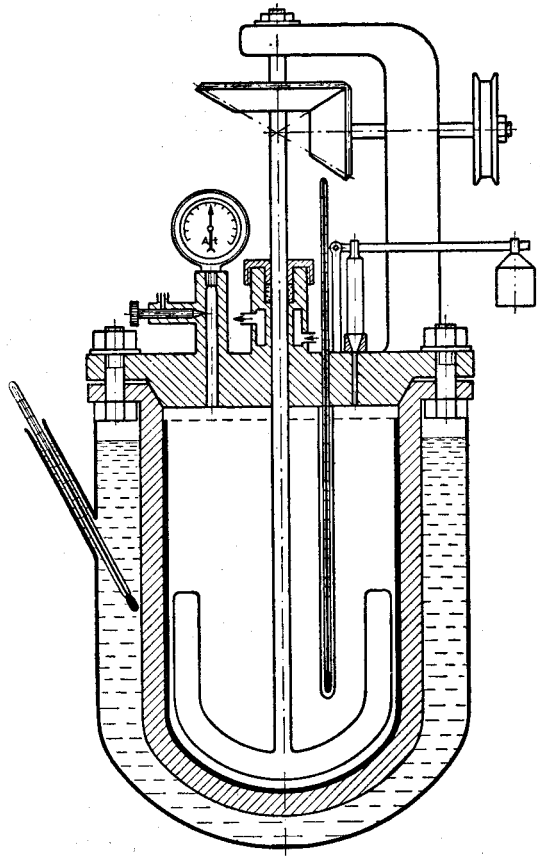
Między pokrywy i kryzy autoklawów wkłada się uszczelki z wulkanizowanej fibry i z twardej płyty azbestowej. Do większych ciśnień służą uszczelki ze stopu ołowiu z antymonem, z glinu lub miedzi.

Uszczelki miedziane należy wyprażać przed każdym założeniem, aby stały się bardziej miękkie.

Często pokrywy mają zamknięcie klinowe, a więc stożkowate zgrubienia doszlifowane do stożkowych wgłębień wnętrza autoklawu. Urządzenia te pozwalają na szczelne zamknięcie autoklawów bez uszczelek.

Autoklawy są wyrabiane ze stali kwasoodpornej, nierdzewnej lub ze zwykłej stali narzędziowej, z brązu fosforowego, miedzi, a nawet z żelaza kutego lub lanego. Ostatnio zaczęto wyrabiać autoklawy wysokociśnieniowe z dużej ilości cienkich blach, sprasowanych ze sobą.

Autoklawy powinny być sprawdzane na wytrzymałość. W tym celu napełniamy je oliwą i przez wentyl w pokrywie wtłaczamy do wnętrza oliwę pod ciśnieniem z prasy hydraulicznej. Manometr prasy hydraulicznej lub manometr zmontowany w pokrywie autoklawu wskazuje ciśnienie panujące w autoklawie. Do sprawdzenia wytrzymałości autoklawu stosujemy ciśnienie dwa razy większe niż ciśnienie robocze, pod którym będą wykonywane reakcje.



Rys. 121. Autoklaw

Trzeba zawsze pamiętać o tym, że wytrzymałość autoklawu, „na zimno" jest większa niż przy ogrzaniu.

Do wnętrza autoklawów często wkłada się wkładki z różnych materiałów, chroniące ich ściany od działania związków chemicznych. Używane są więc cylindryczne wkładki w kształcie dużych probówek z porcelany, ze szkła Pyrex, polewanych mas ceramicznych, z ołowiu, miedzi lub srebra.

W pokrywie aparatu zmontowana jest jego armatura: zawór iglicowy, pozwalający na wypuszczanie gazów z wnętrza i wpuszczanie gazów pod ciśnieniem. Niekiedy w pokrywie znajduje się klapa bezpieczeństwa, otwierająca się w razie nadmiernego ciśnienia i wypuszczająca nagromadzony gaz.

Do wnętrza autoklawu wchodzi załutowana metalowa gilza na termometr (lub termoparę), umocowana w pokrywie, wypełniona olejem lub opiłkami metalu. W środku pokrywy znajduje się otwór na mieszadło. Oś mieszadła jest wykonana z twardego metalu (np. z cementowanej stali) i jest dobrze uszczelniona.

Do mniejszych ciśnień wystarcza uszczelnienie z azbestu i grafitu, nasyconych olejem, uciskanych dławikiem wokoło osi. Uszczelnienie i oś, znajdującą się nad pokrywą, chłodzi się wodą wodociągową przepływającą przez zmontowaną na tym urządzeniu chłodnicę.

Do wysokich ciśnień uszczelnienie to nie wystarcza. Zamiast azbestu na oś nakładane są stożki z babbitu (78% Sn, 13% Sb, 7% Cu, 2% Pb) lub ze stopu Hoffera (80% Sn, 12% Sb, 6% Cu, 2% Pb), nasmarowane wewnątrz grafitem i uciskane na osi dławikiem, uszczelnianym od góry warstwą oleju mineralnego pod wysokim ciśnieniem.

Używane są też autoklawy wysokociśnieniowe bez mieszadeł, np. autoklawy zawieszone w panewkach na osiach umocowanych w kryzach, połączone korbowodem z korbą, poruszaną ręcznie lub mechanicznie (silnikiem elektrycznym). Są to tzw. autoklawy z wtrząsaniem.

Stosuje się również autoklawy leżące poziomo, obracane wokół osi. Mają one osie zmontowane na środku pokrywy i w środku dna. Osie są umocowane w odpowiednich podstawkach z panewkami. Na jednej z osi osadzone jest koło z rowkiem, które łączymy rzemieniem z silnikiem elektrycznym, z ślimakową redukcją obrotów. Wewnątrz aparatów znajdują się kule z metalu lub porcelany mieszające i rozcierające jego zawartość. Są to autoklawy obrotowe.

Autoklawy ogrzewamy albo bezpośrednio palnikami gazowymi pierścieniowymi, umieszczonymi w osłonie z blachy metalowej, albo — w łaźniach olejowych lub z metali.

Jeśli chcemy utrzymywać w autoklawie stałą temperaturę, najlepiej stosować ogrzewanie oporowymi grzejnikami. Grzejniki mają wewnątrz spiralę z drutu oporowego umieszczoną w materiale izolacyjnym odpornym na wysokie temperatury. W obwód grzejników włączamy zwykle amperomierze, bowiem natężenie prądu jest miernikiem temperatury, do której jest ogrzewany autoklaw. Natężenie prądu możemy regulować opornicą (albo autotransformatorem).

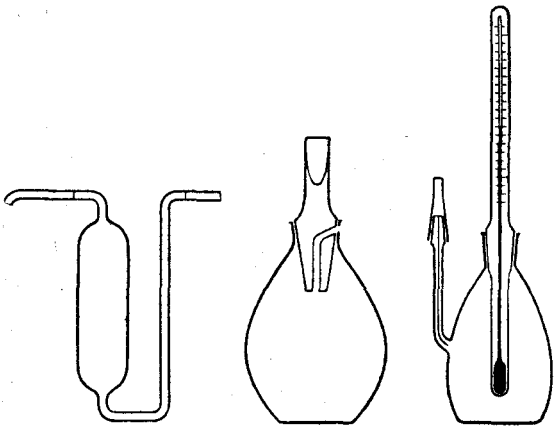
W pokrywie autoklawów zawsze jest zmontowany manometr, wskazujący ciśnienie panujące w autoklawie.

OZNACZANIE STAŁYCH FIZYCZNYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

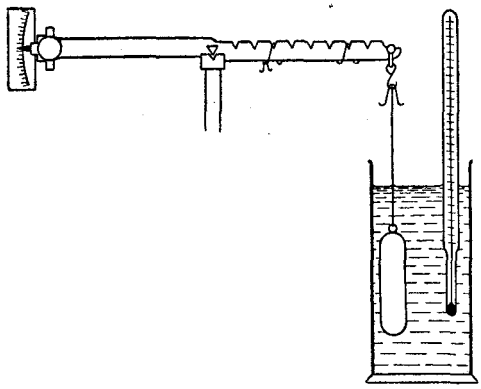
OZNACZANIE GĘSTOŚCI

Gęstość cieczy żrących lub rozkładających się pod wpływem wilgotnego powietrza najprościej oznaczamy w kolbach miarowych (10—50 ml) o wąskiej szyjce z doszlifowanym szklanym korkiem. Ważymy na wadze analitycznej próżną kolbkę, kolbkę napełnioną (do kreski) wodą destylowaną oraz,

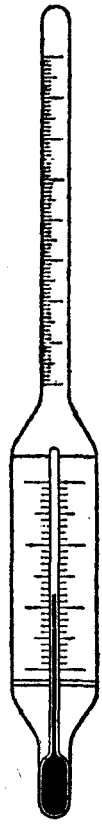
po wysuszeniu, napełnioną (do kreski) badaną cieczą. Przez podzielenie różnicy mas kolbki z cieczą i kolbki samej przez różnicę mas kolbki z wodą i kolbki samej otrzymujemy gęstość badanej cieczy w danej temperaturze otoczenia.



Rys. 122. Piknometry



Rys. 123. Waga hydrostatyczna



Rys. 124. Areometr

Gęstość cieczy nieżrących możemy oznaczyć w zwykłych piknometrach lub w piknometrach w kształcie pipet. Piknometry wypełniamy cieczą, a następnie wodą destylowaną.

Gdy rozporządzamy większą ilością cieczy, możemy oznaczyć jej gęstość areometrem lub za pomocą wagi hydrostatycznej, zawieszając w cieczy szklany pływak z rtęcią na cienkim drucie platynowym.

Gęstość ciał stałych łatwo oznaczamy za pomocą wagi hydrostatycznej Mohra. Kawałek badanej substancji zawieszamy na drucie platynowym i zanurzamy w cieczy, w której dana substancja nie rozpuszcza się, oczywiście w cieczy o znanej gęstości. Masa próbki badanego ciała podzielona przez stratę

masy tejże próbki po zanurzeniu jej w cieczy i pomnożona przez gęstość cieczy daje nam gęstość danej substancji w temperaturze otoczenia.

Gęstość substancji sproszkowanej możemy oznaczyć również za pomocą piknometru, ważąc próbkę proszku, piknometr wypełniony cieczą, w którym badany związek nie rozpuszcza się, oraz piknometr wypełniony cieczą po wrzuceniu do niego próbki proszku. Jeśli masa proszku wynosi A g, masa piknometru wypełnionego cieczą B g, masa piknometru z cieczą po wrzuceniu do niego proszku C g, a gęstość cieczy wypełniającej piknometr G, to gęstość proszku wynosi:

$$\frac{A}{G\,(A + B - C)}$$

OZNACZANIE TEMPERATURY TOPNIENIA I TEMPERATURY WRZENIA

Cechą charakterystyczną większości związków chemicznych są ich temperatury topnienia i temperatury wrzenia. Czyste związki chemiczne topią się i wrą w wąskich granicach temperatury, nie przekraczających zwykle 0,5°. Zanieczyszczenia zmieniają te stałe fizyczne. Oznaczanie temperatury topnienia i temperatury wrzenia związków chemicznych służy więc do identyfikacji substancji i do oznaczenia stopnia czystości. Gdy zmieszamy dwa różne związki chemiczne o identycznych temperaturach topnienia lub wrzenia, to otrzymane mieszaniny będą miały temperatury te wybitnie obniżone.

Metoda ta pozwala na identyfikację dwóch związków chemicznych: znanego z nieznanym.

Do oznaczania stałych fizycznych niezbędne są dokładne termometry (dobrze skalibrowane). Dokładność termometrów określamy oznaczając temperatury topnienia i wrzenia czystych substancji wzorcowych, o znanych temperaturach topnienia i wrzenia. W razie niedokładności skali termometrów sporządzamy dla nich odpowiednie tablice poprawek.

Do mierzenia temperatur używane są najczęściej termometry szklane wypełnione rtęcią. Zwykłe termometry można stosować w zakresie temperatur od −39° do +357°. Termometry rtęciowe ze szkła Supremax, mięknącego w temp. 678°, wypełnione rtęcią i azotem pod ciśn. 12 atm, wskazują temperatury do 550°. Termometry kwarcowe wypełnione ciekłym stopem potasu i sodu i azotem, pod ciśnieniem kilkudziesięciu atmosfer, wskazują nawet temp. 800°.

Termometry wypełnione toluenem można stosować w zakresie temperatur od −90° do +110°, wypełnione etanolem — w zakresie temperatur od −110° do +40°, izopentanem — w zakresie temperatur od −200° do +20°.

Termometry są kalibrowane tak, że cały słupek rtęci znajduje się w ogrzewanym płynie. W praktyce zwykle tylko dolna część termometru zanurzona jest w gorącej parze lub cieczy, a górna znajduje się w otoczeniu o temperaturze niższej. Jest to powodem błędów w odczytaniu temperatury. Termometry te wskazują temperaturę niższą od rzeczywistej.

Temperatury topnienia niektórych wzorcowych związków chemicznych

Związek	°C	Związek	°C
Lód	0		
Piperonal	37	Mocznik	132,7
Salicylan fenylu	43,5	Pirogalol	133
α-Naftyloamina	50	Kwas cynamonowy	133
Dwufenyloamina	53	Fenacetyna	134,7
p-Nitrobenzoesan etylu	56	Fenylomocznik	147
α-Nitronaftalen	59	Dwufenylotiomocznik sym.	158
Kumaryna	68	Kwas salicylowy	159
Kwas fenylooctowy	76,7	Benzanilid	161
Naftalen	80,22	Hydrochinon	170,5
Wanilina	82	p-Toluilomocznik	181
m-Dwunitrobenzen	89,57	Tiomocznik	182
p-Aminobenzoesan etylu	91	Kwas bursztynowy	185
α-Naftol	96	Kwas hipurowy	187,5
Pirokatechina	105	Kwas 3,5-dwunitrobenzoesowy	205
Rezorcyna	110	Kwas ftalowy	206
Acetanilid	114	Kwas p-chlorobenzoesowy	243
Kwas benzoesowy	122	Kwas p-nitrobenzoesowy	243
β-Naftol	122	Alizaryna	290
Benzydyna	128	Dwu-α-naftylomocznik sym.	298
Bezwodnik ftalowy	130,8	Fluoresceina	330

Temperatury wrzenia wzorcowych związków chemicznych

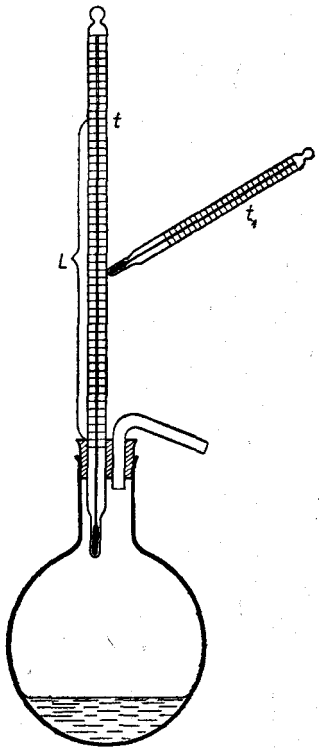
Związek	Temperatura wrzenia °C	c	Związek	Temperatura wrzenia °C	c
Eter etylowy	34,6	0,036	Anilina	184,4	0,051
Aceton	56,1	0,030	Acetofenon	201,5	0,060
Chloroform	61,2	0,035	Nitrobenzen	210,9	0,048
Etanol	78,25	0,034	Naftalen	218,0	0,059
Benzen	80,2	0,043	Dwufenyl	254,9	0,061
Woda	100,0	0,038	α-Bromonaftalen	279,6	0,065
Chlorobenzen	132,0	0,049	Benzofenon	305,9	0,063
Bromobenzen	156,2	0,053	Rtęć	357,0	0,073
Fenol	181,5	0,054	Siarka	444,55	0,091

c — zmiana temperatury wrzenia (podwyższenie, obniżenie) spowodowana zmianą ciśnienia o 1 mm Hg.

Różnice te nie są wielkie w przypadku krótkich termometrów, obejmujących zakres temperatur do 100°; błąd rośnie w dłuższych termometrach i dla wyższych temperatur (250—450°). W wypadku takim korygujemy temperaturę według wzoru:

$$X = t + A \cdot (t - t_1) \cdot L,$$

gdzie X — prawdziwa temperatura (skorygowana), t — odczytana temperatura, L — ilość stopni skali termometru od miejsca zanurzonego w gorącej cieczy i parze do odczytanej temperatury t, t_1 — temperatura panująca w otoczeniu termometru na wysokości połowy skali L, mierzona dodatkowym termometrem, umieszczonym w tym miejscu skali, A — współczynnik rozszerzalności rtęci i danego gatunku szkła. Dla zwykłego szkła współczynnik ten wynosi 0,000154; szkła jenajskiego 16 III — 0,000157; 5 G III — 0,000163; szkła Pyrex — od 0,000164 do 0,000188, w zależności od temperatury, Supremax — 0,00017.



Rys. 125. Pomiar temperatury rzeczywistej

Opracowane zostały też tablice pozwalające na szybkie obliczenie poprawki termometru spowodowanej ogrzaniem go nie na całej długości.

Oznaczenie temperatury topnienia ciał stałych przeprowadza się najczęściej przez ogrzewanie ich, po dokładnym sproszkowaniu w moździerzyku agatowym, w wąskich (1—1,5 mm średnicy) cienkościennych rurkach szklanych, umieszczonych obok zbiornika termometru w odpowiedniej łaźni, ogrzewanej gazem lub elektrycznie.

Rurki do oznaczania temperatury topnienia otrzymujemy z cienkościennych szerszych rurek z twardego szkła (jenajskiego, Pyrex). Kawałek rurki ogrzewamy w płomieniu palnika i, gdy zmięknie, rozciągamy szybko, tniemy na kawałki długości 3—5 cm, po czym równo zatapiamy na jednym końcu.

Rurki napełnione sproszkowaną substancją badaną tak, aby utworzył się 2—3 mm słupek, przymocowujemy cienkim drucikiem do termometru i umieszczamy je wraz z termometrem w łaźni — zlewce lub kolbie wypełnionej wysokowrzącym płynem (parafiną ciekłą lub stałą, stężonym kwasem siarkowym, stężonym kwasem fosforowym, gliceryną lub olejem).

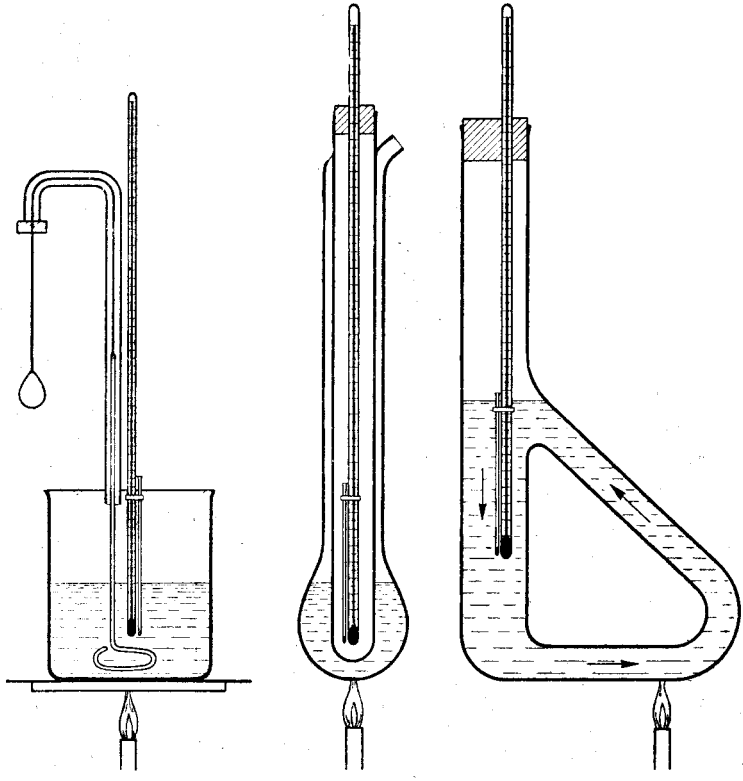
Do oznaczania temperatury topnienia wyższej od 280° używana jest mieszanina 45% dwusiarczanu potasowego i 55% stężonego kwasu siarkowego, którą można ogrzewać nawet do 350°.

Zwykle w ogrzewanym płynie umieszczamy małe ręczne mieszadło, którym mieszamy płyn, aby ogrzewanie było bardziej równomierne.

Do oznaczania temperatury topnienia służą też aparaty Thielego, pozwalające na dokładne mieszanie się ogrzewanego płynu przez jego cyrkulację termiczną.

Używane są także aparaty, w których termometr i rurka z substancją nie znajdują się w ogrzewanej cieczy, lecz w probówce ogrzewanej na łaźni. Termometr i rurka z badanym związkiem chemicznym znajdują się więc w łaźni powietrznej.

Przy oznaczaniu temperatury topnienia łaźnie należy ogrzewać powoli, tak żeby w granicach przypuszczalnej temperatury topnienia substancji tem-



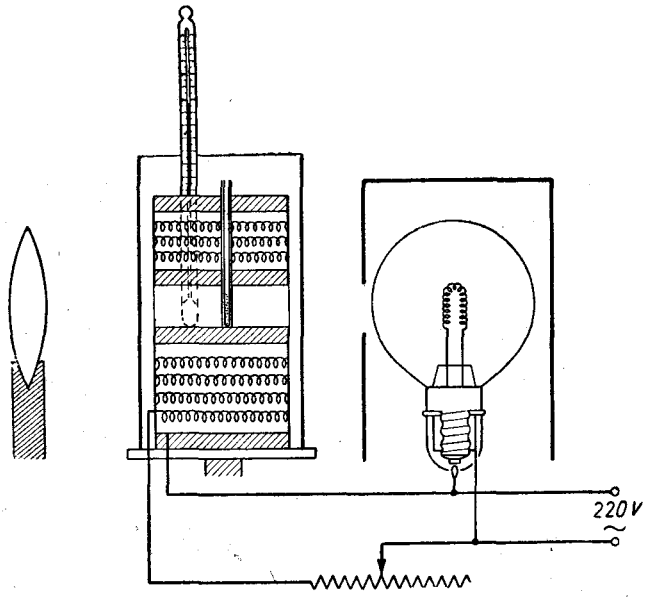
Rys. 126. Aparaty do oznaczania temperatury topnienia

peratura łaźni podnosiła się o 1° w ciągu 1—2 min. Zbyt szybkie ogrzewanie powoduje otrzymanie za niskiej temperatury topnienia.

Dogodniejsze w użyciu są aparaty ogrzewane elektrycznie. Aparat taki składa się ze szpuli miedzianej, na którą nawinięto drut oporowy izolowany azbestem (drut używany do poduszek elektrycznych). Szpula jest ogrzewana prądem. Natężenie prądu, a więc i szybkość nagrzewania szpuli miedzianej regulujemy opornicą suwakową włączoną w obwód prądu ogrzewającego. Pozwala to na bardzo nawet powolne ogrzewanie i dokładne oznaczenie temperatury topnienia.

W szpuli jest wycięty na przestrzał otwór średnicy 5—6 mm prostopadle

do jej osi. Wzdłuż tej osi wyborowane są kanały do umieszczania termometru oraz małe kanaliki, łączące się z kanałem 5—6-milimetrowym, do wprowadzania rureczek szklanych z substancją, tak że rureczki znajdują się w świetle kanału i mogą być w nim obserwowane, gdy umieścimy za kanałem matową żarówkę elektryczną, a przed kanałem — lupę powiększającą obraz rureczek z substancją. Zewnątrz całą szpulę okrywamy płaszczem ze szklanej rury Pyrex lub Duran, od góry nakrywamy ją tekturą azbestową.



Rys. 127. Aparat elektryczny do oznaczania temperatury topnienia

Możemy też oznaczyć temperaturę topnienia bardzo małych ilości substancji, obserwując topienie się kryształów pod mikroskopem, gdy umieścimy je na stoliku mikroskopu ogrzewanym elektrycznie.

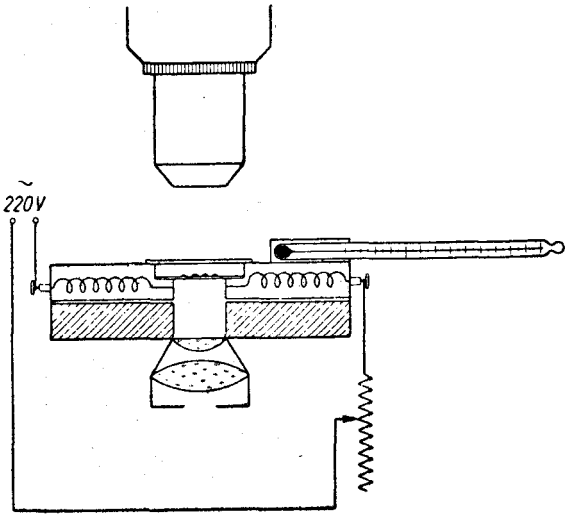
Stolik taki wykonany jest z blachy miedzianej lub mosiężnej, w postaci płaskiego okrągłego pudełka; pudełko to, izolowane od dołu azbestem, ma w środku mały otwór do przepuszczenia światła z kondensatora mikroskopu. Wewnątrz tego pudełka znajduje się spirala z drutu oporowego izolowanego azbestem i miką (drut do poduszek elektrycznych), włączona, przez suwakową opornicę, do sieci.

Przyrząd ten można więc dowolnie ogrzewać po przymocowaniu go na stoliku mikroskopu odpowiednimi śrubami. Na stoliku tym kładziemy szkiełko przedmiotowe z badaną substancją, którą obserwujemy przez mikroskop. Często niewielkie szkiełko przedmiotowe z substancją umieszczone jest we wgłębieniu ogrzewanego stolika i pokryte jest z zewnątrz cienkim szkiełkiem

(nakrywkowym), aby wytworzyła się warstwa równomiernie ogrzanego powietrzą wokół substancji.

Na stoliku lub w stoliku wlutowana jest (srebrem) gilza z rurki miedzianej, w którą wkładamy termometr wskazujący temperaturę stolika, a więc i ewentualną temperaturę topnienia substancji obserwowanej przez mikroskop.

Do oznaczania temperatur topnienia najchętniej używamy termometrów skróconych (Anschutza) — krótkich termometrów obejmujących tylko



Rys. 128. Ogrzewany stolik mikroskopowy

20—50-stopniowe odcinki skali. Unikamy przy tym błędu spowodowanego wystawaniem dużego odcinka nieogrzanej skali termometru.

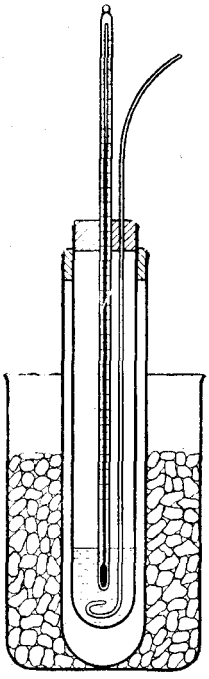
Niekiedy oznaczamy temperaturę topnienia (krzepnięcia) ciał topiących się w temperaturze niższej od pokojowej. Jeśli mamy więcej substancji, umieszczamy ją w małej probówce, zanurzamy w niej termometr i małe mieszadło ręczne. Probówkę umieszczamy w drugiej, nieco większej probówce, służącej za łaźnię powietrzną, którą ochładzamy w odpowiedniej mieszaninie oziębiającej (lód, lód i sól, stały dwutlenek węgla i alkohol). Ciecz oziębiamy ostrożnie do temperatury nieco niższej od temperatury topnienia substancji i następnie mieszamy ją. Ciecz wówczas krzepnie i temperatura jej podnosi się do temperatury topnienia, którą odczytujemy na termometrze.

Oznaczenie temperatury topnienia niższej od pokojowej można też wykonać w cienkiej rurce szklanej (używanej zwykle do oznaczania temperatur topnienia), umocowanej obok termometru w łaźni powietrznej, chłodzonej mieszaniną oziębiającą. Substancję ochładzamy, aż zestali się w rurce, następnie powoli podgrzewamy mieszaninę oziębiającą, aż substancja w rurce stopi

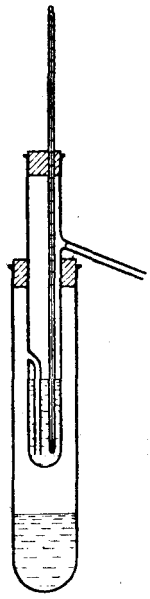
się z powrotem. W większości przypadków metodą tą można dość dokładnie oznaczyć temperatury topnienia.

Temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym oznaczamy najczęściej w małych (10—50 ml) kolbach destylacyjnych z badaną cieczą. W szyjce kolbki umieszczamy w korku termometr, ogrzewany parami wrzącej i destylującej cieczy. Do kolbki wrzucamy kawałki czystego pumeksu i podgrzewamy ją mikropalnikiem, aż do wrzenia.

Używane są też aparaty złożone z zewnętrznej probówki z badaną cieczą, w której za pomocą korka umocowana jest mała probówka z wtopioną boczną



Rys. 129. Aparat do oznaczania temperatury krzepnięcia



Rys. 130. Aparat do oznaczania temperatury wrzenia

Rys. 131. Mikrooznaczanie temperatury wrzenia

rurką destylacyjną, do odprowadzania par, oraz wtopioną rurką szklaną dochodzącą do dna probówki. Obie probówki zawierają tę samą ciecz (badaną). Probówka zewnętrzna, zawierająca badaną ciecz, ogrzewana jest mikropalnikiem. Para cieczy wrzącej w naczyniu zewnętrznym, doprowadzana do cieczy w probówce wewnętrznej, podgrzewa ciecz do wrzenia, a pary uchodzą boczną rurką destylacyjną.

W wewnętrznej probówce, w parze wrzącej cieczy, umieszczony jest termometr, wskazujący temperaturę wrzenia.

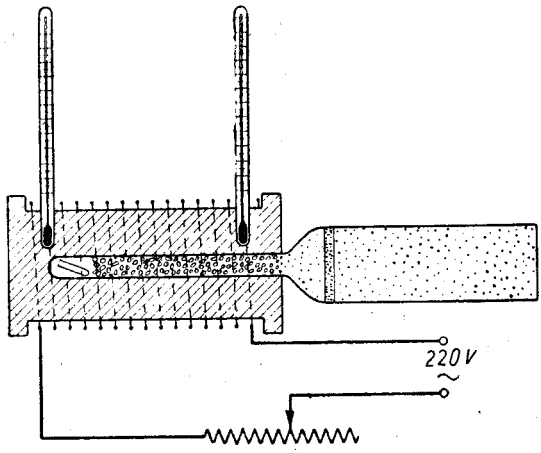
Aparaty te, zaopatrzone w małe chłodniczki i odbieralniki, można połączyć z próżnią i oznaczać temperatury wrzenia cieczy przy ciśnieniach niższych od atmosferycznego. Oczywiste, że ciecze wrą tym niżej, im niższe jest ciśnienie.

Każdy związek chemiczny ma charakterystyczny dla niego współczynnik obniżenia temperatury wrzenia przy obniżeniu ciśnienia o 1 mmHg.

Poprawkę temperatury wrzenia w stopniach Celsjusza dla ciśnień nie odbiegających znacznie od 760 mmHg obliczamy ze wzoru Craftsa

$$C = x \cdot (760 - p) \cdot (273 + t),$$

gdzie p — ciśnienie barometryczne, przy którym prowadzimy destylację; x — stała zależna od rodzaju destylowanej cieczy, wahająca się w niezbyt szerokich granicach (np. dla wody $x = 0{,}0001$, dla etanolu i metanolu — 0,000096, acetonu — 0,000117, benzenu — 0,000122, dwusiarczku węgla —



Rys. 132. Elektryczny aparat do oznaczania temperatury wrzenia

0,000129, rtęci — 0,000122), t — temperatura wrzenia danego związku chemicznego przy ciśn. 760 mmHg.

Większość związków chemicznych obniża lub podwyższa swą temperaturę wrzenia o 0,0375° (ok. 0,04°) przy zmianie ciśnienia o 1 mmHg.

Temperatury wrzenia możemy też oznaczyć w niewielkiej ilości cieczy, którą umieszczamy w cienkościennej probówczce o średnicy 4—5 mm, w aparacie do oznaczania temperatury topnienia. Do cieczy tej wkładamy dnem do góry maleńką probówczkę z cienkościennej rurki włoskowatej (średnicy 2 mm) tak, aby całkowicie była zanurzona w cieczy.

Przy ogrzewaniu w temperaturze wrzenia w probówczce tej gromadzą się pary i wydzielają się z niej intensywnie pęcherzyki pary. Po paruminuto-

wym ogrzewaniu probówczka całkowicie wypełni się parami cieczy, a po ochłodzeniu będzie całkowicie wypełniona cieczą bez pęcherzyków powietrza. Gdy teraz ponownie ogrzejemy ciecz, temperatura odczytana w chwili, w której ukaże się u góry pęcherzyk pary, będzie temperaturą wrzenia substancji.

Dobre wyniki daje też następujący aparat: składa się on ze szklanej probówczki, długości 10 cm, średnicy 3 mm, ze szkła zmatowiałego wewnątrz (ucieraniem drobnego proszku z karborundu). W dno probówki jest wtopiona probówczka z cienkiego szkła, średnicy 1 mm, długości 8 cm. Na dno tej probówki kładziemy włoskowatą rurkę szklaną, zatopioną z jednego końca, z próbką badanej cieczy, przysypujemy ją warstwą grubo sproszkowanego szkła i całą probówkę umieszczamy poziomo w bloku-szpuli miedzianej (w specjalnym kanale) ogrzewanym drutem oporowym. W bloku tym w wydrążonych kanałach umieszczamy dwa termometry wskazujące jego temperaturę. Blok ogrzewamy powoli, początkowo z szybkością 4—6 stopni na minutę, a pod koniec z szybkością 2—3 stopni na minutę, jeśli chcemy przeprowadzić dokładne oznaczenie. W temperaturze wrzenia ciecz w rurce włoskowatej intensywnie paruje, pary jej przechodzą przez warstwę sproszkowanego szkła i poza blokiem miedzianym kondensują się (1 cm za blokiem) na matowych ścianach probówki, w postaci kropelek, które łatwo można zauważyć za pomocą lupy. Tak więc łatwo i dokładnie możemy uchwycić moment parowania cieczy i zmierzyć temperaturę jej wrzenia, wskazywaną przez termometry w bloku.

OZNACZENIE ROZPUSZCZALNOŚCI

Cechą charakterystyczną związków chemicznych jest ich rozpuszczalność, pozwalająca na ich identyfikację, wydzielenie i oczyszczenie.

Stałe związki chemiczne wsypujemy, po sproszkowaniu, do gorącego rozpuszczalnika i mieszamy. Stosujemy przy tym taką ilość substancji, aby część jej pozostała nierozpuszczona. Roztwór umieszczamy następnie w termostacie wodnym lub powietrznym, mieszamy i ochładzamy do temperatury, w której chcemy oznaczyć rozpuszczalność badanej substancji w danym rozpuszczalniku. Część substancji wytrąca się w postaci kryształów, które osiadają na dnie naczynia. Roztwór z osadem pozostawiamy na 2—3 godz w tej temperaturze, a następnie pipetą ogrzaną w tymże termostacie szybko pobieramy próbkę (1—10 ml) cieczy znad osadu, wlewamy ją do naczynia wagowego, ważymy, odparowujemy z niej rozpuszczalnik, suszymy pozostałość przez 1—2 godz w suszarce w odpowiedniej temperaturze, zależnej od własności danego związku chemicznego (najczęściej w temp. 105—120°), i ważymy ją na wadze analitycznej. Możemy łatwo obliczyć, ile gramów substancji rozpuszcza się (w danej temperaturze) w 100 g rozpuszczalnika lub w 100 ml rozpuszczalnika albo, ile rozpuszczonej substancji znajduje się w 100 g lub 100 ml nasyconego roztworu.

W podobny sposób oznaczamy rozpuszczalność substancji w rozpuszczalnikach w niskich temperaturach, ochładzając roztwory w mieszaninach oziębiających o żądanej temperaturze.

Rozpuszczalność ciał trudno rozpuszczalnych można też oznaczyć przez rozpuszczenie „na gorąco" odważonej ilości sproszkowanego ciała stałego w odważonej ilości rozpuszczalnika, ochłodzenie do żądanej temperatury, odsączenie osadu, wysuszenie go i zważenie. Ilość substancji, która uległa rozpuszczeniu, obliczamy z różnicy ciężarów przed i po rozpuszczeniu.

Rozpuszczalność dwóch nie mieszających się z sobą cieczy oznaczamy w sposób następujący: odważamy pewne ilości jednej i drugiej cieczy, mieszamy je w zatopionej rurce szklanej, którą wstrząsając ogrzewamy na łaźni, aż nastąpi zmieszanie się. Następnie przezroczystą mieszaninę powoli ochładzamy, aż zjawi się pierwsze zmętnienie.

W temperaturze, w której zjawi się zmętnienie, oba płyny mieszają się z sobą, tworząc roztwór nasycony; poniżej tej temperatury składniki rozdzielają się na dwie warstwy. Z powyższego obliczamy łatwo wzajemną rozpuszczalność obu składników w znalezionej temperaturze. Przez stosowanie różnych mieszanin i różnych temperatur można łatwo wykreślić krzywą wzajemnej rozpuszczalności obu płynów w różnych temperaturach.

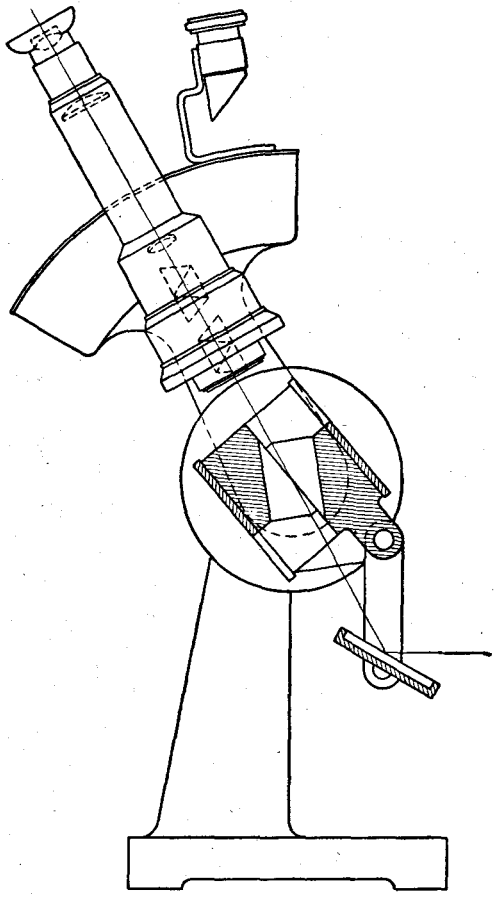
Rozpuszczalność gazów w cieczach oznaczamy w aparacie Ostwalda. Aparat składa się z biurety gazowej, w której znajduje się nad rtęcią odmierzona próbka gazu. Biuretę łączymy elastyczną rurką metalową z pipetą gazową wypełnioną rozpuszczalnikiem, który wypełnia też połączenie obu naczyń. Następnie, odlewając nieco płynu z pipety do zważonego naczynia, wpuszczamy trochę gazu z biurety do pipety, zamykamy tę ostatnią i wstrząsamy, dodając gazu z biurety w miarę rozpuszczania się. Czynność tę powtarzamy, aż gaz nie będzie się więcej rozpuszczał w cieczy. Następnie odmierzamy w biurecie objętość niepochłoniętego gazu oraz odmierzamy ilość rozpuszczalnika w pipecie. Z powyższego obliczamy, ile ml gazu rozpuściło się — w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem atmosferycznym — w danej ilości rozpuszczalnika.

Objętość gazu można sprowadzić do warunków normalnych (0°, 760 mmHg) i obliczyć jego masę, można więc znaleźć, ile mg gazu — w danej temperaturze i ciśnieniu rozpuściło się — w 100 ml lub 100 g rozpuszczalnika w warunkach normalnych.

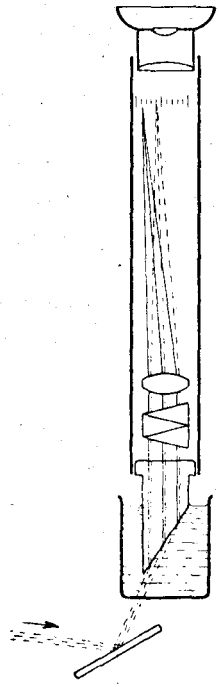
OZNACZENIE INNYCH STAŁYCH FIZYCZNYCH

Wiele związków chemicznych krystalizuje w postaci charakterystycznych kryształów. Z cechy tej można korzystać przy identyfikowaniu, a także przy badaniu czystości otrzymanego produktu. Substancję rozpuszczamy w rozpuszczalniku na gorąco, powoli ochładzamy, a po zakończonej krystalizacji

próbkę roztworu z kryształami oglądamy pod mikroskopem na szkiełku przedmiotowym, przykrytym szkiełkiem nakrywkowym. Obserwacja ta pozwala na zorientowanie się, w postaci jakich kryształów, a więc w jakim układzie krystalizuje dany związek chemiczny. Kryształy można też oglądać w świetle



Rys. 133. Refraktometr Abbego



Rys. 134. Refraktometr Pulfricha

spolaryzowanym (w mikroskopie polaryzacyjnym, przy skrzyżowanych pryzmatach Nicola) stosując płytki interferencyjne z cienkiej miki lub gipsu.

Przez ostrożne ochładzanie roztworu możemy otrzymać większe kryształy, które można badać metodami krystalograficznymi (goniometrem). Do badania struktury kryształów stosujemy często promienie Rentgena, co pozwala na poznanie rozmieszczenia atomów sieci krystalicznej, a nawet określenie odległości między elementami sieci.

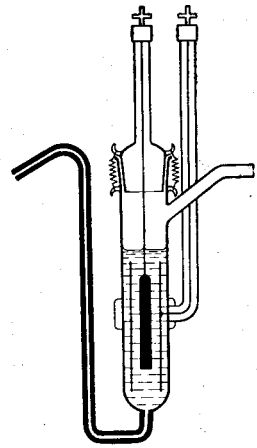
Wszystkie związki chemiczne mają swoiste współczynniki załamania światła, zależne od temperatury. Współczynniki te oznaczamy za pomocą refrakto-

metrów (Abbego, Pulfricha), umieszczonych w termostatach. Do oznaczeń tych wystarcza zwykle kropla substancji ciekłej wpuszczona między pryzmaty aparatów. Refraktometr Pulfricha daje dokładniejsze wyniki.

Za pomocą refraktometru Abbego można również oznaczyć współczynniki załamania ciał stałych, po dokładnym oszlifowaniu jednej z powierzchni kryształu i przylepieniu go, za pośrednictwem kropli bromonaftalenu, do pryzmatu aparatu.

Dla wielu związków chemicznych charakterystyczne jest widmo absorpcji światła w podczerwieni, świetle widzialnym i nadfiolecie.

Widmo, a także współczynnik ekstynkcji światła dla różnej długości fali oznaczamy najlepiej w fotokolorymetrach z monochromatorami pryzmatycznymi lub fotokolorymetrach zaopatrzonych w siatki dyfrakcyjne, mierząc pochłanianie światła za pomocą komórek fotoelektrycznych lub nawet fotopowielaczy. Substancje te badamy zwykle w postaci roztworów, ciecze — zwykle bez rozpuszczalników. Do scharakteryzowania substancji wystarcza zwykle oznaczenie ekstynkcji $1^0/_0$-owego roztworu w warstwie 1 cm ($E^{1\%}_{1cm}$), oczywiście przy określonej długości fali absorbowanego światła. Aby oznaczyć absorpcję światła przez badany roztwór, należy zmierzyć natężenie światła danej długości fali przed przejściem (I) i po przejściu (I_0) przez ten roztwór. Stosując wzór



Rys. 135. Mikrokondensator

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcl},$$

w którym k — współczynnik ekstynkcji badanego związku chemicznego dla światła o danej długości fali, c — stężenie związku chemicznego w roztworze w procentach, l — długość kiuwety (w cm) z badanym roztworem, możemy obliczyć k ze wzoru

$$k = \frac{\lg I_0 - \lg I}{cl}$$

Również charakterystyczną cechą związków chemicznych jest ich stała dielektryczna, którą względnie łatwo można oznaczyć w stanie ciekłym. Do oznaczania jej służy kondensator, wypełniony badaną cieczą tak, że ciecz znajduje się między okładkami kondensatora.

Kondensator ten składa się z U-rurki, której jedno ramię, w postaci włoskowatej grubościennej rurki szklanej, służy do napełniania. Drugie ramię

stanowi szersza rurka, wewnątrz której znajduje się blaszka platynowa lub złota, lub miedziana złocona (okładka kondensatora). U-rurka ma wtopioną rurkę boczną do wsysania cieczy przez rurkę włoskowatą; jest ona zamknięta korkiem szlifowanym, w którym jest umieszczony pręt z platyny, złota lub złoconej miedzi, wchodzący do wnętrza U-rurki (druga okładka kondensatora).

Okładki łączymy z aparatem do mierzenia pojemności elektrycznej. Sam kondensator umieszczamy w łaźni o stałej temperaturze (w termosie z wodą). Oznaczamy najpierw pojemność elektryczną (w pikrofaradach) kondensatora „pustego", tzn. z powietrzem. Następnie do kondensatora wsysamy badany płyn, zawsze tej samej objętości, i oznaczamy znów pojemność elektryczną. Stałą dielektryczną badanego płynu obliczamy przez podzielenie znalezionej pojemności kondensatora z płynem przez pojemność kondensatora „pustego".

Do oznaczania pojemności służą aparaty oparte na zasadzie drgań elektrycznych, z lampami elektronowymi.

CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA

1. Wodór *(Hydrogenium)* H_2

$M = 2{,}0156$

Własności. Bezbarwny, bezwonny, palny gaz, tworzący z tlenem i powietrzem mieszaniny silnie wybuchające po zapaleniu. 1 ml wodoru w temp. 0_o i pod ciśn. 760 mmHg waży 0,08995 mg. Wodór wrze w $-252{,}8°$, zestala się w $-259{,}18°$. 100 ml wody rozpuszcza 1,93 ml wodoru w temperaturze pokojowej. 100 ml etanolu rozpuszcza 6,925 ml tego gazu.

Otrzymywanie (I)

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow H_2 + ZnSO_4$$

Stapiamy 500 g cynku i wlewamy go małymi porcjami do zimnej wody. Cynk zastyga w granulki. Zlewamy wodę znad cynku i przenosimy go do środkowej kuli aparatu Kippa, którego dolną kulę napełniamy ochłodzoną mieszaniną 1 obj. stężonego kwasu siarkowego i 8 obj. wody. Po otworzeniu kurka do odprowadzania gazu wlewamy kwas do cynku. Cynk reaguje z kwasem — tworzy się wodór, gromadzący się w środkowej kuli aparatu, i wypycha nadmiar kwasu z kuli z cynkiem. Wtedy do górnej kuli aparatu dolewamy kwasu, do połowy jej objętości, i przez powolne otwieranie kurka gazowego wypędzamy ze środkowej kuli aparatu mieszaninę wodoru z powietrzem i napełniamy ją samym wodorem. Teraz aparat jest gotowy do użycia (dostarczania wodoru).

Zamiast cynku granulowanego można też użyć cynku odlanego w cienkie sztabki. Zamiast rozcieńczonego kwasu siarkowego używa się też mieszaniny 1 obj. stężonego kwasu solnego i 1 obj. wody. Jeśli mamy bardzo czysty cynk, który wolno rozpuszcza się w kwasie, dodajemy do każdych dwóch litrów rozcieńczonego kwasu siarkowego 50 g siarczanu miedziowego rozpuszczonego w 300 ml wody.

Cynk używany do otrzymywania wodoru zawiera zwykle zanieczyszczenia, najczęściej arsen i fosfor, z których powstaje arsenowodór i fosforowodór.

Kwas siarkowy (techniczny) zawiera niekiedy dwutlenek siarki, który również zanieczyszcza tworzący się wodór; SO_2 może też ulegać redukcji na H_2S i w tej postaci również zanieczyszczać wodór. Jeśli kwas siarkowy zawiera nieco kwasu azotowego, tworzą się wówczas z niego pod wpływem redukcji cynkiem podtlenek azotu i tlenek azotu.

Cynk zawiera też zaokludowane powietrze, a nieraz także tlenek węgla i gazowe węglowodory. Zanieczyszczenia te, w miarę rozpuszczania się cynku wydzielają się razem z wodorem.

Oczywiste, że wydzielany gaz jest nasycony parą wodną.

Otrzymywany wodór należy oczyścić od domieszek. W tym celu przepuszczamy go przez płuczkę z zakwaszonym wodnym roztworem dwuchromianu potasowego (100 g $K_2Cr_2O_7$ i 50 g stężonego H_2SO_4 rozpuszczone w 1 l wody), następnie — przez płuczkę z 30%-owym wodnym roztworem wodorotlenku potasowego, po czym suszymy przepuszczając przez wieżę z suchym chlorkiem wapniowym, dalej przez rurkę z pięciotlenkiem fosforu osadzonym na pumeksie, wreszcie przez długą rurkę wypełnioną sodem metalicznym w postaci drutu lub cienkich płatków, aby usunąć ślady wilgoci.

Ślady tlenu usuwamy z wodoru przepuszczając go przez rurkę ze szkla trudno topliwego, wypełnioną azbestem platynowanym*, podgrzewaną do ciemnoczerwonego żaru. Zamiast azbestu platynowanego można też prażyć w rurce zwitek gęstej siatki miedzianej, zredukowanej po rozżarzeniu w ogniu (przez włożenie do probówki z paroma mililitrami metanolu). Zwitek ten należy potem dokładnie wysuszyć.

Z wodoru można również usunąć tlen przepuszczając gaz przez płuczkę z alkalicznym roztworem pirogalolu (15 g pirogalolu rozpuszcza się w 100 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH). Można też pochłaniać tlen przepuszczając gaz przez płuczkę z płynem Fiesera (w roztworze 20 g wodorotlenku potasowego w 100 ml wody rozpuszczamy na gorąco 2 g antrachinono-β-sulfonianu sodowego i 15 g 85%-owego podsiarczynu sodowego. Ta ilość płynu może zaabsorbować 750 ml tlenu, a po nasyceniu się nim zmienia barwę z krwistej na brązowawą). Za płuczką z płynem Fiesera umieszczamy drugą płuczkę, ze stężonym kwasem siarkowym, w którym rozpuszczono nieco siarczanu srebrowego. W razie jeśliby z płynu Fiesera tworzył się siarkowodór, w płuczce tej wytrąci się czarny siarczek srebrowy.

Aby z wodoru usunąć siarkowodór, należy przepuszczać gaz przez płuczkę z 10%-owym wodnym roztworem azotanu ołowiawego; dwutlenek siarki pochłaniamy w płuczce z 30%-owym wodorotlenkiem potasowym; arsenowodór i fosforowodór usuwamy stosując płukanie gazu nasyconym roztworem nadmanganianu potasowego w 5%-owym wodorotlenku potasowym lub mycie w płuczce z 1%-owym roztworem siarczanu srebrowego.

Cienki drut cynkowy i cienka blacha cynkowa zwykle nie zawierają arsenu i służyć mogą do wyrobu wodoru bez domieszki arsenowodoru.

Wydzielony wilgotny wodór można zbierać w gazometrze nad wodą, a suchy — w gazometrach bez wody.

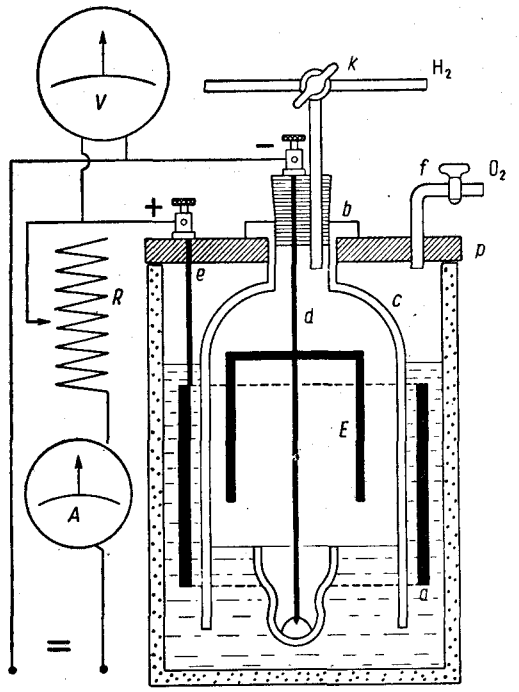
* 3 g czystego włóknistego azbestu (do tygli Goocha) moczymy w 7 ml 10%-owego wodnego roztworu kwasu chloroplatynowego, odparowujemy w parownicy, na łaźni wodnej, do sucha i prażymy w tyglu porcelanowym, aby usunąć kwaśne zanieczyszczenia.

Po zużyciu się kwasu siarkowego w aparacie Kippa roztwór w aparacie zawiera siarczan cynkowy, który możemy wydzielić w postaci krystalicznej po zagęszczeniu roztworu do krystalizacji.

Otrzymywanie (II)

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$$

Czysty wodór można otrzymać przez elektrolizę wody. Do otrzymywania wodoru tą metodą służą elektrolizery (rys 136). Elektrolizer składa się ze słoja szklanego *s* zamkniętego pokrywą *p*. Pokrywa ma trzy otwory. W środkowym otworze *b* umieszczamy szczelnie szklaną butelkę *c* bez dna. Butelka ta jest zatkana korkiem kauczukowym, przez który przechodzi rurka z kurkiem *k*, do odprowadzania wodoru oraz drut niklowy *d* do doprowadzania prądu elektrycznego do elektrody *E* w kształcie walca, wykonanej z blachy niklowej. Elektroda znajduje się wewnątrz butelki-dzwona *c*. Elektroda zaopatrzona jest w pręt niklowy *d*, kończący się nieco poniżej poziomu samej elektrody. Pręt ten swym dolnym końcem przymocowany jest do miseczki porcelanowej, umieszczonej poniżej poziomu elektrod. Podczas elektrolizy w butelce-dzwonie gromadzi się gaz, wypierający płyn. Z chwilą gdy poziom płynu obniży się poniżej krawędzi miseczki, prąd elektryczny w aparacie ulega przerwaniu (przy czym nie ma obawy, że powstaną iskry). Butelka-dzwon znajduje się wewnątrz słoja *s*. Wokół tej butelki znajduje się druga, w kształcie walca, elektroda *a* (wykonana z blachy niklowej), do której doprowadzany jest prąd (drutem niklowym *e* przechodzącym przez pokrywę *p*). W pokrywie umocowany jest kurek szklany *f* do odprowadzania gazu tworzącego się na elektrodzie zewnętrznej.



Rys. 136. Elektrolizer do otrzymywania wodoru

Do otrzymywania wodoru aparat wypełniamy 30%-owym wodnym roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego tak, aby butelka-klosz *c* całkowicie była wypełniona roztworem. Następnie łączymy biegun ujemny źródła prądu (prądnicy, baterii akumulatorów) z elektrodą wewnątrz dzwona,

a biegun dodatni — z elektrodą zewnętrzną. W obwód prądu włączamy amperomierz *A*, opornicę *R* oraz woltomierz *V*. Elektrolizę prowadzimy stosując możliwie małe napięcie przy dużym natężeniu prądu, aby uniknąć zagrzewania elektrolizowanego płynu. Wewnątrz dzwona *c* gromadzi się wodór, który przy otwartym kurku zewnętrznym *f* (pozwalającym na odprowadzenie tlenu powstającego na anodzie) wypiera płyn z wnętrza dzwona i przy otwarciu kurka *k* uchodzi pod ciśnieniem słupa cieczy o wysokości równej różnicy poziomów płynów wewnątrz i zewnątrz dzwona.

W razie gdy wodór w dzwonie tworzy się prędzej niż jest odprowadzany, poziom cieczy wewnątrz dzwona obniża się poniżej krawędzi miseczki porcelanowej i wówczas następuje przerwanie prądu elektrycznego w obwodzie, a więc przerwanie elektrolizy, aż poziom cieczy w dzwonie podniesie się tak, że obwód elektryczny zostanie zamknięty.

Za pomocą opornicy *R* regulujemy natężenie prądu tak, aby otrzymać optymalną gęstość prądu. Najczęściej elektrolizę przeprowadza się prądem ok. 3—10 A. Prąd o natężeniu 1 A wytwarza w ciągu 1 min ok. 6,97 ml wodoru (0,627 mg). Ciśnienie wytwarzanego wodoru możemy zwiększać dowolnie przez regulowanie odpływu tlenu z aparatu za pomocą kurka *f*.

Otrzymany wodór elektrolityczny jest bardzo czysty. Zwykle zawiera tylko ślady azotu i tlenu i do reakcji chemicznych może być od razu używany, bez oczyszczania.

W aparacie tym elektrody niklowe można zastąpić elektrodami ołowianymi, a $30^0/_0$-owy roztwór wodorotlenku sodowego $10—20^0/_0$-owym roztworem kwasu siarkowego. Wodór jest jednak wtedy nieco mniej czysty.

Wodór elektrolityczny otrzymywany jest na dużą skalę w przemyśle. Osuszony, lecz nie oczyszczony wodór sprężony do ciśn. 120—150 atm jest w sprzedaży w butlach stalowych. Wodór taki może być użyty do reakcji chemicznych, nawet do redukcji katalitycznych. Przemysłowy wodór otrzymywany innymi metodami (np. z gazu wodnego) nie nadaje się bez oczyszczenia do redukcji katalitycznych.

Otrzymywanie (III)

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow H_2 + Ca(OH)_2$$

Czysty wodór do celów analitycznych można otrzymać przez wkraplanie wody na wióry z wapnia metalicznego. Wytwarzany gaz przemywa się w płuczce kwasem siarkowym i suszy w wieży wyprażonym chlorkiem wapniowym. Zamiast wapnia można użyć amalgamatu sodu.

Analiza. Obecność siarkowodoru, arsenowodoru i fosforowodoru można wykazać w wodorze przepuszczając go przez płuczki z $1^0/_0$-owym wodnym roztworem azotanu srebrowego lub nasyconym wodnym roztworem chlorku rtęciowego. Z odczynnikami tymi gazy te dają zabarwione osady. Jeśli gaz nie zawierający tych zanieczyszczeń odbarwia 0,01n roztwór jodu, świadczy to, że zawiera on dwutlenek siarki. Obecność tlenku węgla w gazie wykrywamy przepusz-

czając go przez 1%-owy roztwór chlorku palladawego, z którego tlenek węgla szybko wytrąca czarny metaliczny pallad.

Obecność dwutlenku węgla wykrywa się w wodorze przepuszczając go przez klarowny 8%-owy wodny roztwór wodorotlenku barowego. Dwutlenek węgla tworzy biały osad węglanu barowego. Dwutlenek węgla w gazie możemy też oznaczyć gazometrycznie, absorbując go w 30%-owym wodnym wodorotlenku sodowym. Tlen również oznacza się gazometrycznie, absorbując go albo w alkalicznym roztworze pirogalolu, albo w płynie Fiesera.

Parę wodną w gazie oznacza się grawimetrycznie, przepuszczając gaz przez zwężoną rurkę absorpcyjną z wyprażonym chlorkiem wapniowym lub lepiej z pięciotlenkiem fosforu osadzonym na pumeksie.

Wodór można też oznaczać gazometrycznie, spalając go po zmieszaniu z powietrzem i przepuszczając przez kapilarę kwarcową ogrzaną do temp. 300—400°, napełnioną azbestem palladowanym (metoda Winklera).

2. Tlen *(Oxygenium)* O_2

$M = 32$

Własności. Bezbarwny, bezwonny, niepalny gaz, w którym dobrze spalają się różne pierwiastki (węgiel, siarka, żelazo, magnez itd.) i związki chemiczne 1 ml tlenu w temp. 0° i pod ciśn. 760 mmHg waży 1,4248 mg. Tlen wrze w temp. —183°, zestala się w —218,4°. 100 ml zimnej wody rozpuszcza 4,89 ml tlenu; 100 ml etanolu — 2,7825 ml.

Otrzymywanie (I)

$$2KClO_3 \longrightarrow 3O_2 + 2KCl$$

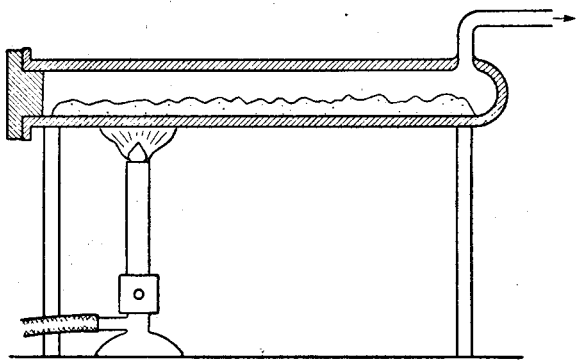
$$4MnO_2 \longrightarrow O_2 + 2Mn_2O_3$$

W retorcie żelaznej, zrobionej z kawałka szerokiej (4—5 cm średnicy, 40—50 cm długości) rury gazowej, umieszczamy drobno sproszkowaną suchą mieszaninę 100 cz. wag. chloranu potasowego i 5 cz. wag. dwutlenku manganu (braunsztynu) uprzednio wyżarzonego, aby nie zawierał części organicznych. Retortę zamykamy mufą żelazną, uszczelniając ją bibułą azbestową i mieszaniną jednakowych ilości szkła wodnego i palonego gipsu, i umieszczamy poziomo w statywie. Retortę podgrzewamy palnikiem gazowym, zaczynając ogrzewanie od części połączonej z rurką odprowadzającą tworzący się tlen. Następnie przesuwamy powoli palnik w kierunku mufy. Po ogrzaniu retorty powyżej temp. 205° z mieszaniny wydziela się tlen, który odprowadzamy rurką kauczukową do płuczki z 20%-owym wodnym roztworem wodorotlenku potasowego. Związek ten pochłania ślady związków chlorowych, wytwarzanych z chloranu, i ślady dwutlenku węgla, powstającego z zanieczyszczeń organicznych. Tlen suszymy przepuszczając go przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym i przez wieżę z suchym chlorkiem wapniowym. Ślady wody usu-

wamy z gazu przepuszczając go przez U-rurkę napełnioną P_2O_5 osadzonym na pumeksie.

Wilgotny tlen możemy zbierać w gazometrze nad wodą.

Zamiast retorty żelaznej można do wytwarzania gazu używać retorty ze



Rys. 137. Retorta do otrzymywania tlenu

szkła trudno topliwego lub kolby okrągłodennej z tegoż szkła, zatkanej korkiem kauczukowym z rurką szklaną do odprowadzania gazu.

Otrzymywanie (II)

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Do dużej kolby ssawkowej, zatkanej korkiem z wkraplaczem, nalewamy 1 l 10%-owego wodnego roztworu nadtlenku wodoru, chłodzimy lodem i powoli zakwaszamy 100 ml stężonego kwasu siarkowego. Do mieszaniny tej z wkraplacza powoli wkraplamy nasycony wodny roztwór nadmanganianu potasowego.

Podczas wkraplania wydziela się czysty tlen.

Otrzymywanie (III)

$$2Ca(OCl)_2 + 2H_2O_2 \longrightarrow 3O_2 + 2CaCl_2 + 2H_2O$$

Z wapna chlorowanego o zawartości 35% chloru robimy kostki wygniatając wapno w prasie w odpowiednich formach lub przygotowując mieszaninę z 4 cz. wapna chlorowanego i 1 cz. gipsu palonego z niewielką ilością wody, by powstała gęsta papka, którą wlewamy do odpowiednich form. Po stwardnieniu mieszaniny łamiemy ją na kostki.

Kostki umieszczamy w środkowej kuli aparatu Kippa, a do kuli-lejka wlewamy 3%-owy wodny roztwór nadtlenku wodoru zakwaszony stężonym kwasem solnym (na 1 l roztworu H_2O_2 57 ml HCl o $d = 1{,}17$). W wyniku reakcji wydziela się tlen zawierający niewielkie ilości chloru i dwutlenku węgla, od których oczyszczamy go przepuszczając przez płuczkę z 20%-owym wod-

nym roztworem wodorotlenku potasowego. Na 178 g 35%-owego wapna chlorowanego potrzeba 1 l 3%-owego wodnego roztworu nadtlenku wodoru.

Otrzymywanie (IV)

$$H_2O_2 + MnO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow O_2 + 2H_2O + MnSO_4$$

W środkowej kuli aparatu Kippa umieszczamy na warstwie długowłóknistego azbestu gruboziarnisty braunsztyn, odsiany od pyłu. Do górnej i dolnej kuli wlewamy zakwaszony roztwór wodny nadtlenku wodoru (do 1 l 3%-owego H_2O_2 dodaje się, chłodząc lodem, 150 ml stężonego H_2SO_4). Wydzielający się w wyniku reakcji tlen oczyszczamy w płuczkach z 20%-owym roztworem wodorotlenku potasowego.

Otrzymywanie (V)

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow 2O_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$$

Kawałki czystego pumeksu nasycamy wodnym roztworem dwuchromianu potasowego (nasyconym), suszymy i umieszczamy w środkowej kuli aparatu Kippa. Na pumeks działamy zakwaszonym roztworem 3%-owego roztworu dwutlenku wodoru (na 1 l 3%-owego roztworu H_2O_2 150 ml stężonego kwasu siarkowego).

Otrzymywanie (VI)

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 2H_2$$

W aparacie przedstawionym na rysunku 136 umieszczamy 8%-owy wodny roztwór wodorotlenku barowego i poddajemy go elektrolizie w warunkach takich samych, jak w przypadku otrzymywania wodoru. Wydzielany tlen zawiera ślady ozonu, który usuwamy w płuczce, zawierającej nieco rtęci pokrytej 30%-owym wodnym roztworem KOH. Ślady wodoru można usunąć przepuszczając otrzymany tlen przez rurkę (ze szkła trudno topliwego lub z kwarcu) z azbestem platynowanym, ogrzewaną w temp. 350—400°. Zamiast azbestu platynowanego można używać azbestu palladowanego*.

W czasie elektrolizy prąd o natężeniu 1 A powoduje wydzielenie w ciągu 1 min ok. 3,485 ml tlenu (4,987 mg).

Zamiast wodnego roztworu $Ba(OH)_2$ można do elektrolizy używać 10—30%-owego roztworu wodorotlenku potasowego lub 20%-owego kwasu chromowego w 10%-owym kwasie siarkowym, lub nasyconego roztworu nadman-

* Azbest ten otrzymujemy przez zmoczenie 1 g długowłóknistego czystego azbestu roztworem 3 g chlorku palladawo-sodowego w niewielkiej ilości wody, zmieszanym z 3 ml nasyconego wodnego roztworu mrówczanu sodowego, silnie zalkalizowanego węglanem sodowym. Azbest nieco wyciska się z płynu i suszy na wrzącej łaźni wodnej. Azbest czernieje — wydziela się na nim pallad. Otrzymany palladowany azbest przemywa się gorącą wodą i suszy.

ganianu potasowego w 10%-owym kwasie siarkowym. Do elektrolizy roztworów kwaśnych najlepiej jest stosować elektrody platynowe; gorzej nadają się do tego celu elektrody ołowiane.

Otrzymywanie (VII)

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow O_2 + 4NaOH$$

$$2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 2O_2 + 2KOH + Mn_2O_3$$

W środkowej kuli aparatu Kippa umieszczamy dwutlenek sodowy w postaci kostek. Do dolnej i górnej kuli wlewamy nasycony wodny roztwór nadmanganianu potasowego, do którego dodano niewielką ilość siarczanu niklawego (0,5—1,0 g na 1 l roztworu $KMnO_4$) jako katalizatora. Przy zetknięciu się roztworu nadmanganianu z nadtlenkiem sodu tworzy się czysty tlen, który płuczemy w 20%-owym roztworze wodorotlenku sodowego i suszymy.

Otrzymywanie (VIII)

W przemyśle otrzymuje się tlen ze skroplonego powietrza, przez destylację w kolumnach. Taki tlen, sprężony pod ciśn. 120—150 atm, sprzedawany jest w butlach stalowych. Zawiera on zawsze mniejsze lub większe ilości azotu, ślady gazów szlachetnych, często dwutlenek węgla i wodę, niekiedy także — gazowe składniki organiczne. Możemy go łatwo oczyścić usuwając z niego dwutlenek węgla w wieży wypełnionej wapnem sodowanym. Składniki organiczne usuwamy przepuszczając tlen przez ogrzaną do ciemnego żaru rurę ze szkła trudno topliwego, zawierającą granulowany tlenek miedziowy lub azbest platynowany (lub palladowany); powstały przy tym dwutlenek węgla jest pochłaniany w wieży absorpcyjnej z wapnem sodowanym; następnie suszymy tlen przepuszczając go przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym, wieżę z suchym chlorkiem wapniowym i w końcu przez rurkę z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu.

Zwykłymi metodami nie można oczyścić tlenu od azotu i gazów szlachetnych, lecz gazy te na ogół nie przeszkadzają w reakcjach chemicznych, do których używamy tlenu.

Analiza. Zawartość azotu i gazów szlachetnych w tlenie nie powinna przekraczać 1%. Gazy te określa się wolumetrycznie. 100 ml badanego tlenu wprowadza się z biurety do pipety gazowej Hempla ze 125 ml roztworu chlorku amonowego w amoniaku (1 obj. nasyconego wodnego roztworu NH_4Cl i 1 obj. stężonego NH_3aq, $d = 0,9$), zawierającej zwitek zaktywowanego kwasem azotowym i odtłuszczonego drutu miedzianego. Gaz w pipecie wstrząsamy 15 min z płynem i następnie mierzymy w biurecie objętość niezaabsorbowanego gazu; nie powinna ona wynosić więcej niż 1 ml.

Tlen nie powinien dawać odczynu kwaśnego; 2000 ml gazu przepuszczane w ciągu 30 min przez 100 ml wygotowanej (5 min) wody zawierającej 0,075 mg% czerwieni metylowej nie powinno wywoływać większej zmiany *pH* roztworu niż 0,2 ml 0,01n NaOH i 0,4 ml 0,01n HCl.

Tlen nie powinien zawierać większych ilości dwutlenku węgla; 1000 ml gazu przepuszczane przez 50 ml 0,5n wodorotlenku barowego nie powinno dawać większego zmętnienia niż

1 ml 0,1%-owego roztworu dwuwęglanu sodowego (w 50 ml 0,5n roztworu wodorotlenku barowego).

2000 ml gazu przepuszczone w ciągu 30 min przez 15 ml świeżo przygotowanego roztworu 0,5%-owego skrobi i 0,5%-owego jodku potasowego nie powinno wywołać niebieskiego zabarwienia. 2000 ml gazu przepuszczone przez 100 ml 0,001n azotanu srebrowego nie powinno spowodować zmętnienia.

Tlen nie powinien zawierać tlenku węgla.

3. Ozon *(Oxygenium ozonisatum)* O_3

$M = 48$

Własności. Bezbarwny gaz o swoistej woni, obdarzony własnościami silnie utleniającymi. Gaz ten energicznie utlenia związki organiczne i silnie drażni tkanki zwierzęce. Wdychany wywołuje zapalenie oskrzeli, a nawet — śmiertelny obrzęk płuc. 1 ml ozonu w temp. 0° i pod ciśn. 760 mmHg waży 2,144 mg. Ozon wrze w temp. —112° i zestala się w temp. —251° (niebieska ciecz — niebieskawe kryształy). W 100 ml wody rozpuszcza się 49 ml ozonu (98 mg). Ozon lepiej rozpuszcza się w kwasie octowym i czterochlorku węgla, barwiąc je na niebiesko. Stężony ozon przy ogrzaniu silnie wybucha.

Otrzymywanie

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

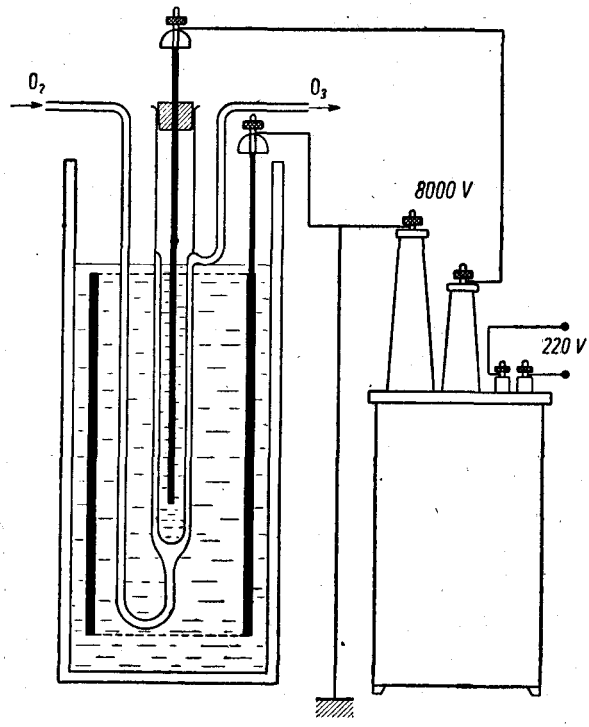
Ozon powstaje podczas cichych wyładowań elektrycznych w tlenie. Rurki, w których prowadzi się ozonizację, nazywamy ozonizatorami. Składają się one (rys. 138) z cienkościennej probówki z miękkiego szkła, wlutowanej w osłonkę (w kształcie probówki) z tegoż szkła tak, że między dwoma warstwami szkła powstaje parumilimetrowa przestrzeń, przez którą przepływa tlen, doprowadzany rurką szklaną wtopioną w dno osłonki i odprowadzany rurką szklaną wtopioną u góry osłonki. Każda rurka do ozonizacji umieszczona jest w słoju szklanym z wodą (zwykle nieco zakwaszoną H_2SO_4) tak, aby poziom wody znajdował się o $^1/_2$ cm poniżej zlutowania probówki z osłonką, żeby nie następowały wyładowania elektryczne przez samo szkło. W słoju znajduje się duża, w kształcie walca, elektroda z miedzianej lub cynkowej blachy. Wewnątrz probówki-rurki ozonizacyjnej również znajduje się woda, w której zanurzony jest pręt miedziany, służący jako elektroda. Elektroda ta jest osadzona w korku gumowym.

Elektrody łączymy ze źródłem prądu zmiennego wysokiego napięcia, 8000—10 000 V. Najczęściej korzystamy z małych transformatorów olejowych, których uzwojenie pierwotne zasilane jest prądem zmiennym (220 V). Jeden biegun transformatora wysokiego napięcia uziemiamy.

Przez rurkę ozonizacyjną przepuszczamy powolny strumień czystego suchego tlenu, równocześnie przepuszczając przez nią prąd wysokiego napięcia.

Warstwa tlenu, w której następują wyładowania, powinna świecić barwą słabo niebieską, a w żadnym razie nie żółtawą, która wskazuje na nieczysty, wilgotny tlen.

Pojedyncze elementy ozonizacyjne możemy łączyć szeregowo, tak aby ten sam strumień tlenu przepływał przez parę rurek. Jeśli zwiększamy ilość elementów ozonizacyjnych w szeregu, rośnie stężenie ozonu w tlenie wypływają-



Rys. 138. Ozonizator

cym z ostatniej rurki. Tą drogą otrzymujemy więc tlen o dużej zawartości ozonu.

Niekiedy rurki ozonizacyjne łączymy równolegle, przepuszczając tlen przez wszystkie rurki jednocześnie. Oczywiście, zwiększa to powierzchnię ozonizującą, otrzymujemy więc duże ilości tlenu o niewielkiej zawartości ozonu, co jest korzystne przy wielu reakcjach chemicznych, do których używamy ozonu.

Elementów ozonizacyjnych nie możemy łączyć ze sobą rurkami kauczukowymi, bo ozon utlenia kauczuk. Łączymy je bądź za pomocą szlifów szklanych czy zamknięć rtęciowych, bądź — aluminiowych flansz, skręcanych tak, że powierzchnia jednej rurki szklanej, przez którą przechodzi ozon, styka się bezpośrednio z rurką następną. Do uszczelnień służą plastyki odporne na

działanie ozonu. Z plastyków tych wyrabiane są także węże elastyczne, służące do łączenia rurek doprowadzających ozon do aparatów (węże z silikonów).

Jeśli tlen używany do wyrobu ozonu zawiera nieco azotu (np. tlen otrzymywany z powietrza), w ozonizatorze podczas wyładowań tworzą się tlenki azotu, które usuwamy przepuszczając gaz z ozonizatora przez wieżę absorpcyjną napełnioną węglanem sodowym.

Aby otrzymać duże stężenie ozonu, wprowadzamy gaz z ozonizatora do rurki szklanej do skraplania gazów, zanurzonej w naczyniu Dewara ze skroplonym powietrzem. W rurce gaz skrapla się na niebieską ciecz, zawierającą obok ozonu nieco tlenu. Przez ostrożne podwyższanie temperatury w rurce można najpierw odpędzić tlen, a następnie — prawie czysty ozon. Czysty ozon łatwo wybucha, należy więc pracować z zachowaniem dużej ostrożności.

Analiza. Ozon powoduje czernienie podgrzanej blaszki srebrnej. Reakcja ta może służyć do identyfikowania ozonu.

Stężenie ozonu w gazach uchodzących z ozonizatora określamy jodometrycznie. Znaną objętość gazów wprowadzamy do obojętnego 30%-owego roztworu jodku potasowego (500 ml), po czym roztwór zakwaszamy 10 ml 10%-owego kwasu solnego i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi. 1 ml roztworu $Na_2S_2O_3$ odpowiada 2,4 mg O_3.

Podczas wyładowań elektrycznych w tlenie tworzy się, obok ozonu, w niewielkiej ilości oksozon O_4. Ozon oczyszczamy od oksozonu przepuszczając gaz przez płuczkę z 5%-owym wodorotlenkiem sodowym, który szybko rozkłada oksozon powodując tylko powolny rozkład ozonu. Jeśli chcemy osuszyć ozon, przepuszczamy gaz z płuczki z NaOH przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym. Oczyszczanie to prowadzi jednak do poważnych strat ozonu. Równocześnie roztwór wodorotlenku sodowego pochłania tlenki azotu powstałe wtedy, gdy tlen używany do zasilenia ozonizatora zawiera azot.

Do otrzymywania ozonu nie należy używać tlenu elektrolitycznego, zawierającego wodór, często bowiem następują silne wybuchy.

4. Woda *(Hydrogenium oxydatum, aqua)* H_2O

$M = 18{,}02$

Własności. Bezbarwna ciecz bez smaku i zapachu. 1 ml wody waży 1 g w temp. 4°. Przy ciśn. 760 mmHg woda wrze w temp. 100°, krzepnie w temp. 0°. Współczynnik załamania światła wody w temp. 20° wynosi 1,33299.

Woda destylowana

Na każdy litr wody do destylacji dodajemy 25 mg nadmanganianu potasowego (aby utlenić składniki organiczne) i po 6—8 godz dodajemy 0,5—1,0 g ałunu potasowego (aby związać amoniak), a po następnej godzinie 0,66 g fosforanu dwusodowego. Po upływie 6 godz wodę sączymy przez lejek z porowatego szkła i destylujemy ją z naczynia z twardego szkła przez chłodnicę

(również z twardego szkła). Otrzymaną wodę destylujemy powtórnie, stosując aparaturę kwarcową; pierwszą frakcję odrzucamy. Do destylacji można też używać naczyń srebrnych lub grubo srebrzonych. Przedestylowaną wodę gotujemy w naczyniu kwarcowym, aby usunąć z niej gazy, i przechowujemy szczelnie zakorkowaną, chroniąc ją od dwutlenku węgla z powietrza.

Chemicznie czystą wodę można otrzymać ze zwykłej wody wodociągowej, absorbując z niej jony wymiennikami jonowymi. W tym celu przepuszczamy przez dwa długie srebrzone perkolatory powolny strumień wody. Pierwszy perkolator zawiera wymiennik (sulfonowy) pochłaniający jony metali i jony amonowe. Następnie woda przechodzi do perkolatora z wymiennikiem (aminowym) absorbującym jony kwasowe. Aby z wody zanieczyszczonej składnikami organicznymi otrzymać dobrą wodę, trzeba te składniki najpierw utlenić nadmanganianem potasowym. Wymienniki regenerujemy wymywając rozcieńczonym kwasem solnym (wymienniki jonów metalicznych) i rozcieńczonym wodorotlenkiem sodowym (wymiennik aminowy).

Analiza. 10 ml wody nie powinno dawać czerwonego zabarwienia po dodaniu 2 kropli 0,1%-owego alkoholowego roztworu czerwieni metylowej ani zabarwienia niebieskiego po dodaniu 5 kropli 0,1%-owego alkoholowego roztworu błękitu bromotymolowego.

100 ml wody nie powinno dawać zmętnień: z 1 ml 0,1n azotanu srebrowego zakwaszonego 5 kroplami kwasu azotowego, z 1 ml 1n chlorku barowego, z 1 ml odczynnika Nesslera, z 2 ml 0,5n szczawianu amonowego. 125 ml wody nie powinno dawać zmętnienia z 25 ml wody wapiennej. 40 ml wody nie powinno barwić się od 1 ml rozcieńczonego kwasu octowego i 10 ml świeżo przygotowanej wody siarkowodorowej. Po odparowaniu 100 ml wody i wysuszeniu przez 1 godz w temp. 105° sucha pozostałość nie powinna być większa od 1 mg. 100 ml wody słabo zakwaszonej kwasem siarkowym nie powinno odbarwiać 0,01n roztworu nadmanganianu potasowego.

Dobrym sprawdzianem bezwzględnie czystej wody destylowanej do celów fizycznych jest jej stała dielektryczna.

5. Nadtlenek wodoru *(Hydrogenium peroxydatum)* H_2O_2

$M = 34{,}02$

Własności. Bezbarwna ciecz bezwonna, mieszająca się z wodą i rozpuszczalna w etanolu, eterze etylowym, nierozpuszczalna w eterze naftowym. Nadtlenek wodoru wrze w temp. 152,1° pod ciśnieniem normalnym i krzepnie w temp. —1,7°. 1 ml bezwodnego związku waży w temp. 0° 1,4631 g, a w temp. 22° — 1,414 g.

Nadtlenek wodoru ma silne własności utleniające. Bezwodny zmieszany z wieloma substancjami organicznymi łatwo wybucha; działa silnie żrąco na tkanki zwierzęce. Łatwo też wybucha podgrzany nieco wyżej temperatury wrzenia. Wiele substancji chemicznych powoduje szybki wybuchowy rozpad tego związku, katalizując jego rozkład na wodę i tlen.

Gęstość wodnych roztworów H_2O_2

Gęstość d_4^{18}	Zawartość % wag.	Zawartość % obj.	Objętość czynnego tlenu ml O_2 / 100 ml $H_2O_2 + H_2O$
0,9986	0,0	0,0	0,0
1,0018	1,0	1,0	3,3
1,0034	1,5	1,5	5,0
1,0050	2,0	2,0	6,6
1,0083	3,0	3,0	10,0
1,0134	4,55	4,55	15,0
1,0151	5,0	5,1	17,0
1,0187	6,0	6,15	20,0
1,0241	7,5	7,7	25,0
1,0336	10,0	10,35	34,0
1,0526	15,0	15,8	52,0
1,0717	20,0	21,45	70,0
1,0911	25,0	27,3	90,0
1,1023	27,2	30,0	100,0
1,1111	30,0	33,33	110,0
1,1331	35,0	39,7	132,0
1,1561	40,0	46,25	153,0
1,1796	45,0	53,1	175,0
1,2031	50,0	63,15	208,0
1,2505	60,0	75,05	248,0
1,2980	70,0	90,85	300,0
1,3456	80,0	107,65	355,0
1,3936	90,0	125,4	415,0
1,4649	100,0	144,4	475,0

Gęstość wodnych roztworów H_2O_2 w temp. 18° i ich temperatury wrzenia

% H_2O_2	Gęstość	Zawartość w 1 l roztworu g	Temp. wrz. °C
5	1,0167	50,84	
10	1,0351	103,51	101,1
15	1,0525	157,88	
20	1,0725	214,50	103,0
22,33	1,0815	241,50	
25	1,0918	272,95	
30	1,1122	333,66	105,0
35	1,1327	396,45	
40	1,1536	461,44	108,2
45	1,1749	528,71	
50	1,1966	598,30	111,9
55	1,2188	670,34	

% H_2O_2	Gęstość	Zawartość w 1 l roztworu g	Temp. wrz. °C
56,70	1,2270	695,71	
60	1,2416	744,96	117,2
65	1,2652	822,38	
70	1,2897	902,79	123,3
73,44	1,3071	959,93	
75	1,3149	986,18	
80	1,3406	1072,5	130,8
90			141,3
90,42	1,3953	1261,6	
100	1,4442	1444,2	150,5

Przygotowanie wodnych roztworów H_2O_2 z roztworu 30%-owego

Stężenie roztworu % wag.	1	2	3	5	10	15	20
Roztwór 30%-owy, cz. wag.	1	1	1	1	1	1	1
Woda cz. wag.	29	14	9	5	2	1	0,5

Jako odczynnik używany jest 30%-owy wodny roztwór nadtlenku wodoru (*Perhydrol*); roztwór ten powoli rozkłada się, najwolniej w butelkach pokrytych wewnątrz warstwą parafiny. Do roztworów używanych do analizy nie należy dodawać środków konserwujących.

Otrzymywanie (I)

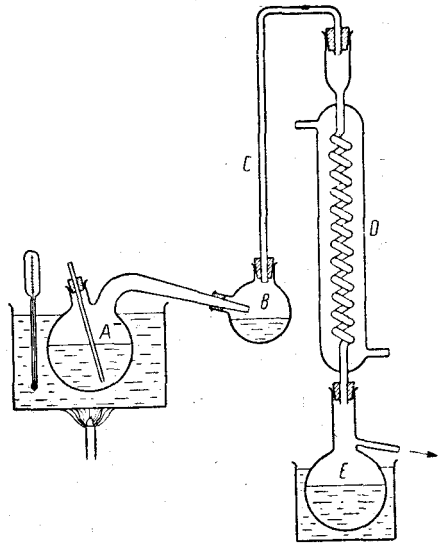
$$BaO_2 + H_3PO_4 \longrightarrow H_2O_2 + BaHPO_4$$

Do zlewki trzylitrowej, chłodzonej wodą z lodem, zaopatrzonej w mieszadło elektryczne i termometr wlewamy 1400 ml wody destylowanej i 150 g 50%-owego kwasu fosforowego. Roztwór mieszamy, chłodzimy do temp. 5° i zwolna dodajemy do niego 110 g sproszkowanego nadtlenku baru 80—85%-owego (nie zawierającego $BaCl_2$) tak, aby temperatura nie przekroczyła 7° i płyn był zawsze kwaśny. Płyn chłodzimy ponownie do temp. 5°, dodajemy 100 g 50%-owego kwasu fosforowego i w sposób podobny — 110 g dwutlenku baru. Powtarzamy to jeszcze raz, dodając 200 g kwasu fosforowego i 190 g nadtlenku baru, pamiętając, aby reakcja płynu była zawsze kwaśna na lakmus. Płyn mieszamy dalej w temp. 5°, aż stanie się alkaliczny, co następuje zwykle po upływie 2—4 godz. Wtedy szybko odsączamy powstały fosforan barowy (temp. 5°) i myjemy go litrem wody. Woda ta zawiera nieco nadtlenku wodoru i używamy jej do wyrobu następnej porcji H_2O_2. Przesącz pierwszy zawiera 3—4,5% nadtlenku wodoru i nieco wodorotlenku barowego, który ostrożnie strącamy ilościowo, rozcieńczonym kwasem siarkowym, aż płyn nie zawiera baru. Wydajność prawie teoretyczna.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O_2 + Na_2SO_4$$

Do zlewki trzylitrowej chłodzonej z zewnątrz lodem z solą, zaopatrzonej w szybkie mieszadło elektryczne i termometr, wlewamy 2000 ml wody destylowanej i 575 g czystego kwasu siarkowego (66° Bé), chłodzimy do temp. 7°, mieszamy szybko i porcjami dodajemy 500 g 80—100%-owego nadtlenku sodowego tak, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 10°, a płyn w końcu reakcji był kwaśny na papierek Kongo. Do mieszaniny dodajemy następnie 225 g odwodnionego siarczanu sodowego i mieszamy, aż się rozpuści. Otrzymany roztwór poddajemy destylacji w próżni. Przelewamy go do retorty *A*, (rys. 139), połączonej z odbieralnikiem *B* i chłodnicą powietrzną *C*, z chłodnicą wodną *D* i odbieralnikiem *E*, połączonym z próżnią. Retortę umieszczamy w łaźni wodnej.



Rys. 139. Aparat do otrzymywania dwutlenku wodoru

Płyn w retorcie poddajemy destylacji pod próżnią (ciśn. 5—8 mmHg), podgrzewając łaźnię wodną do temp. 35°. W odbieralniku *B* gromadzi się nieco wody i nadtlenku wodoru, w odbieralniku *E* gromadzi się ok. 30%-owy roztwór H_2O_2. Wydajność ok. 450—600 g 30%-owego roztworu nadtlenku wodoru.

Destylację płynu najlepiej należy prowadzić porcjami ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu.

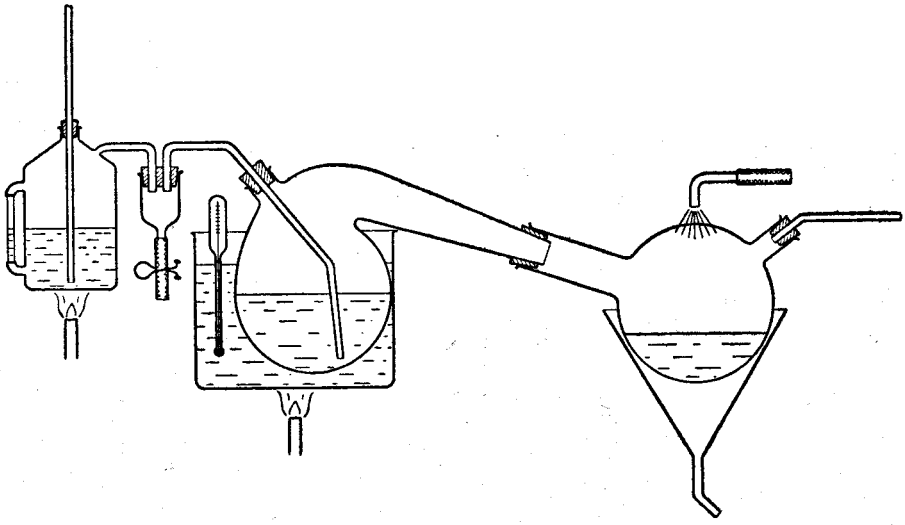
Otrzymywanie (III)

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 2KHSO_4 + H_2SO_5$$

$$H_2SO_5 + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H_2SO_4$$

Do litrowej retorty, umieszczonej w łaźni wodnej z termometrem, wsypujemy 300—400 g nadsiarczanu potasowego i wlewamy doń 200—400 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}5$—$1{,}42$; ok. 15n). Tubus retorty zamykamy szlifem szklanym z rurką szklaną dochodzącą prawie do dna retorty. Rurka ta, połączona rurką kauczukową (zaciskaną ściskaczem śrubowym) ze źródłem pary wodnej (z kociołkiem do wytwarzania pary), służy do wpuszczania pary do mieszaniny. Retortę łączymy szlifem, lub przez chłodnicę spiralną, z odbieralnikiem połączonym z próżnią (rys. 140).

Retortę podgrzewamy do temp. 70—75° i równocześnie wytwarzamy próżnię ok. 38 mmHg w całym aparacie oraz powoli dopuszczamy do mieszaniny w retorcie parę wodną, tak aby nie podgrzewała się wyżej temp. 70°. W miarę dopuszczania par, do odbieralnika destyluje wodny roztwór nadtlenku wodoru o różnym stężeniu (nawet 35%). Zbyt silne podgrzewanie i zbyt mała próżnia powodują rozpad nadtlenku wodoru i duże straty.



Rys. 140. Retorta do otrzymywania dwutlenku wodoru

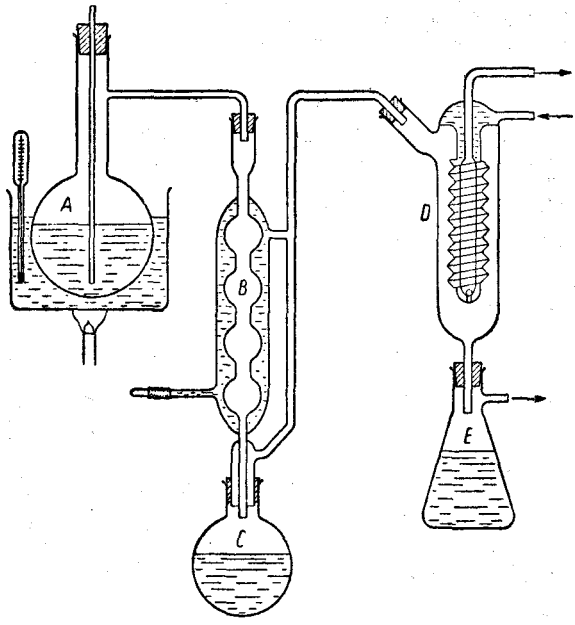
Zagęszczanie roztworów wodnych nadtlenku wodoru. Z pierwszej destylacji po reakcjach chemicznych zwykle otrzymujemy wodne, często rozcieńczone roztwory nadtlenku wodoru. Z roztworów tych możemy w próżni oddestylować wodę i zagęszczać je, otrzymując prawie 100%-owy H_2O_2. Czynności te są niebezpieczne, bo w obecności ciał organicznych lub substancji katalizujących rozkład tego związku następuje wybuch. Względnie bezpiecznie możemy zagęszczać roztwory H_2O_2 do 30—50%. Z roztworów stężonych można usunąć wodę przez wymrażanie. Nadtlenek wodoru można wyekstrahować z roztworów wodnych eterem etylowym. Po odpędzeniu eteru pozostaje stężony nadtlenek wodoru. Czynność ta jest niebezpieczna, może bowiem powstawać nadtlenek acetoilu, powodujący silne wybuchy.

W pracowni wodne roztwory nadtlenku wodoru zagęszcza się w aparatach (ze szlifami) z twardego, nierozpuszczalnego w wodzie szkła, nie zawierającego katalizatorów rozkładu H_2O_2. W półtechnice i technice używane są reaktory, kolumny destylacyjne i chłodnice ze stopów metali (stali) nie katalizujących rozkładu H_2O_2, połączonych uszczelkami z plastyków odpornych na działanie utleniające.

W pracowni do zagęszczania wodnych roztworów nadtlenku wodoru można

stosować aparat, pokazany na rysunku 141, cały wykonany z twardego szkła; poszczególne części łączy się za pomocą szlifów szklanych.

Aparat składa się z kolby *A* zawierającej roztwór nadtlenku wodoru, ogrzewanej na łaźni wodnej zaopatrzonej w termometr. Kolbę łączy się rurką szklaną z chłodnicą kulkową *B*, której płaszcz wypełniono wodą i dopływ zamknięto a odpływ włączono w obwód próżniowy aparatu. Pary wytwarzane w kolbie *A*



Rys. 141. Zagęszczanie nadtlenku wodoru

ogrzewają wodę w chłodnicy *B* do wrzenia w próżni panującej wewnątrz aparatu. Chłodnicę *B* łączymy z odbieralnikiem *C*, który łączymy rurką szklaną z następną chłodnicą *D*, normalnie chłodzoną wodą, służącą do skraplania się oddestylowanej wody, zbieranej w odbieralniku *E* połączonym z próżnią. Po destylacji w odbieralniku *C* gromadzi się stężony roztwór nadtlenku wodoru, w odbieralniku *E* — woda. Oddestylowanie wody w celu silnego zagęszczenia nadtlenku wodoru przeprowadza się też w wysokich metalowych półkowych kolumnach, używanych w półtechnice.

Analiza. W roztworach wodnych oznaczamy nadtlenek jodometrycznie (a.) lub manganometrycznie (b.).

a. Rozcieńczamy badany nadtlenek wodoru wodą destylowaną do 0,3% i dodajemy 10 ml tego roztworu do kolbki z doszlifowanym korkiem, zawierającej 5 ml 15%-owego kwasu siarkowego i świeżo przyrządzony roztwór 1 g jodku potasowego w 10 ml wody. Kolbkę zatykamy korkiem, mieszamy, odstawiamy na $^1/_2$ godz i miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym, wobec skrobi. 1 ml użytego 0,1n tiosiarczanu odpowiada 1,7 mg H_2O_2.

b. 20 ml 0,3% roztworu nadtlenku wodoru zakwaszamy 1 ml 15%-owego kwasu siarkowego i miareczkujemy 0,1n nadmanganianem potasowym do barwy różowej. Dodatek 1 ml

1%-owego roztworu siarczanu manganawego ułatwia mianowanie. 1 ml użytego 0,1n nadmanganianu odpowiada 1,701 mg H_2O_2.

Nadtlenek wodoru można zidentyfikować za pomocą następujących reakcji. Wodny rozcieńczony roztwór zadany paroma kroplami 1%-owego dwuchromianu potasowego i zakwaszony paroma kroplami rozcieńczonego kwasu siarkowego wstrząsany z eterem barwi go na niebiesko.

Czysty analityczny nadtlenek wodoru nie powinien dawać osadu lub zmętnienia po dodaniu roztworu chlorku barowego i kwasu solnego (siarczany), nie powinien dawać zmętnienia z azotanem srebrowym po zakwaszeniu kwasem azotowym (chlorki), osadu z chlorkiem wapniowym (szczawiany), a odparowany do sucha, rozpuszczony w małej ilości wody, zalkalizowany amoniakiem nie powinien nawet po paru godzinach dawać osadu z mieszaniną magnezową. Nie powinien też dawać osadu z fosforanem sodowym i amoniakiem (wapniowce) ani — ciemnieć od wody siarkowodorowej (metale ciężkie). Nadtlenek wodoru odparowany z węglanem potasowym do sucha, zadany stężonym kwasem siarkowym nie powinien nadżerać szkła (fluorki), nie powinien też zawierać arsenu. Sucha pozostałość po odparowaniu 100 ml 30%-owego roztworu i wysuszeniu, w ciągu 1 godz w temp. 105°, nie powinna przewyższać 1 mg. Nie powinien również być nadmiernie kwaśny (do celów leczniczych 25 ml 3%-owego roztworu miareczkowane 0,1n NaOH wobec fenoloftaleiny nie powinno zużywać do neutralizacji więcej niż 2 ml roztworu NaOH). Do celów analitycznych 10 g 30%-owego nadtlenku wodoru powinno być alkalizowane wobec fenoloftaleiny już przez 0,1 ml 0,1n NaOH. Roztwór ten odparowany i gotowany z kwasem siarkowym po dodaniu odczynnika Nesslera nie powinien wykazywać więcej niż 0,2 mg% azotu.

6. Fluor *(Fluorum)* F_2

$M = 38{,}0$

Własności. Żółtozielony, żrący, trujący gaz, silnie reagujący z wieloma związkami chemicznymi. Fluor wrze w temp. —187° i zestala się w temp. —223°. 1 ml fluoru waży 1,69 mg. Fluor reaguje z wodą, tworząc fluorowodór i ozon. Ma on ostry swoisty zapach.

Z wieloma związkami chemicznymi fluor reaguje z wybuchową gwałtownością.

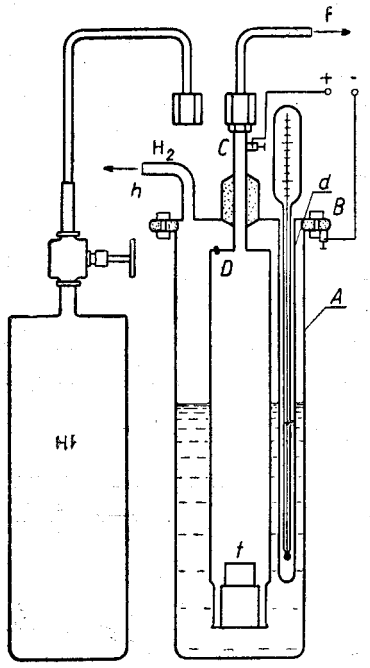
Otrzymywanie (I)

$$2HF \longrightarrow F_2 + H_2$$

Fluor otrzymywany jest przez elektrolizę stopionego wodorodwufluorku potasowego nasyconego bezwodnym fluorowodorem. Do otrzymania fluoru używamy aparatu pokazanego na rysunku 142. Aparat ten składa się z wysokiego cylindrycznego naczynia *A* z blachy monelowej (70% Ni, 30% Cu) lub stalowej (spawanego). Cylinder ten ma pokrywę *B* z blachy miedzianej. W środku tej pokrywy umocowana jest („na cement") rurka miedziana *C*, odprowadzająca fluor. U dołu rurki jest dospawany odwrócony cylinder z blachy miedzianej *D*, stanowiący jednocześnie diafragmę i zbiornik do fluoru. W pokrywie *B* jest wlutowana gilza z rurki miedzianej *d* do termometru oraz rurka miedziana *h* odprowadzająca wodór z przestrzeni katodowej. Pokrywa *B* jest

dociskana do cylindra *A* śrubami z nakrętkami i jest uszczelniona tekturą azbestową.

Cylinder *D* ma w swojej podstawie u dołu trzy otwory łączące jego wnętrze z przestrzenią katodową; na dnie cylindra do krążka blachy miedzianej, zamykającego go od dołu, przymocowany jest cylinderek *f* z cienkiej blachy niklowej, na którym wydziela się fluor, zbierający się w diafragmie *D* i odprowadzany rurką miedzianą.



Rys. 142.
Aparat do otrzymywania fluoru

Jako elektrolit stosujemy wodorodwufluorek potasowy, który najpierw oczyszczamy i odwadniamy, po czym w tyglu zaopatrzonym w elektrody stapiamy. Elektrody węglowe łączymy ze źródłem prądu stałego i przepuszczamy prąd o natężeniu 12—15 A (prąd z sieci lub z przetwornicy) tak długo, aż zacznie się wydzielać fluor (po 3 godz), utrzymując temperaturę stopu poniżej 250°. Stopioną sól wlewamy do elektrolizera i przez rurkę odprowadzającą fluor wprowadzamy powoli (z butli) suchy gazowy fluorowodór, aż stop pochłonie go w ilości 43% jego ciężaru. Podczas wpuszczania fluorowodoru stop silnie nagrzewa się, obniżamy więc, przez regulowanie dopływu gazu, temperaturę stopu aż do 72°, aby nie ulatniał się nadmiar fluorowodoru.

Po nasyceniu stopu fluorowodorem zaczynamy elektrolizę, łącząc ściany cylindra, służące za katodę, z biegunem ujemnym źródła prądu stałego (najlepiej 110 V), a diafragmę z biegunem dodatnim. Elektrolizę prowadzimy tak, aby termometr wykazywał temperaturę stopu 73—75°, nigdy nie wyżej 150°. Natężenie prądu należy tak wyregulować oporem włączonym w obwód, aby utrzymać tę temperaturę i spowodować równomierne wydzielanie się fluoru. Jeśli fluor tworzy się zbyt szybko, wówczas może przedostać się z wnętrza diafragmy *D* do przestrzeni katodowej, a przy zmieszaniu ze znajdującym się tam wodorem — spowodować silny wybuch. Zwykle wystarcza prąd o natężeniu do 8 A. Jeśli stosujemy prąd o większym natężeniu, możemy elektrolizer chłodzić zewnątrz prądem powietrza lub wodą. W miarę elektrolizy ubywa fluorowodoru i elektrolit coraz bardziej gęstnieje, należy więc co pewien czas przerywać elektrolizę i przez rurkę *C* na nowo nasycić elektrolit suchym fluorowodorem. Po skończonej elektrolizie należy wylać z aparatu stopiony elektrolit.

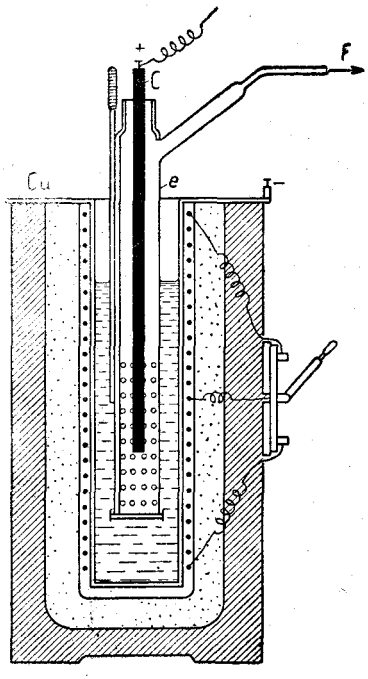
Wydajność prądu przy natężeniu 12 A wynosi 60—84%. Wytworzony

fluor zawiera nieco fluorowodoru, który usuwamy przepuszczając gaz przez naczynie miedziane chłodzone skroplonym powietrzem, gdzie HF skrapla się, lub przez naczynia z bezwodnym fluorkiem sodowym, który pochłania fluorowodór. Fluor może być odprowadzany z aparatu rurkami z miedzi, stopu Monela, stali, mosiądzu, na które gaz ten nie działa. Suchy fluor również nie działa na szkło.

Suchy fluorowodór potrzebny do elektrolizy pobiera się z cylindra, w którym ten gaz jest sprzedawany w postaci sprężonej. Można go też otrzymać przez prażenie wodorodwufluorku potasowego KHF_2 w retorcie miedzianej. Dodatek 2—3% fluorku litu do elektrolitu wyraźnie polepsza wydajność elektrolizy, która wtedy też przebiega bardziej równomiernie. Zamiast elektrody niklowej można również stosować do elektrolizy elektrody węglowe lub grafitowe; oczywiście aparat musi wtedy ulec małym przeróbkom. Do rozkładu elektrolitu (na fluor) wystarcza już napięcie 7,5—8 V, wystarcza też gęstość prądu 0,075—0,15 A/cm². Ostatnio na rynkach światowych zjawił się fluor sprężony w butlach stalowych.

Otrzymywanie (II)

Fluor można też otrzymać przez elektrolizę wodorodwufluorku potasowego w temp. 210—250°. Do otrzymywania fluoru tą metodą służy aparat pokazany na rysunku 143. Składa się on z cylindra z miedzianej blachy (spawanego), pokrytego izolacją azbestową, na którą nawinięto drut nichromowy, do ogrzewania cylindra prądem elektrycznym. Zwoje drutu nichromowego usztywnia się cementem z azbestu, tlenku glinowego i szkła wodnego. Cylinder umieszcza się wewnątrz puszki blaszanej wypełnionej azbestem lub ziemią okrzemkową, aby utrudnić chłodzenie go.



Rys. 143.
Aparat do otrzymywania fluoru

Wewnątrz cylindra znajduje się stopiony elektrolit z zanurzoną diafragmą z rury miedzianej, zamkniętą od dołu pokrywą miedzianą i mającą u dołu z boków otwory. U góry z boku diafragmy dolutowana jest rurka miedziana do odprowadzania fluoru, a u góry jest wklejona do wnętrza diafragmy elektroda węglowa do wydzielania fluoru. W elektrolicie zanurzony jest termometr w osłonie z rurki miedzianej.

Elektrolit otrzymujemy przez zmieszanie w naczyniu miedzianym molowych ilości

czystego fluorku potasowego i wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego. Do mieszaniny dodajemy 2—3% fluorku litu. Następnie mieszaninę odparowuje się na ogniu, stapia i w temp. ok. 210° zanurza w niej elektrodę węglową połączoną z biegunem dodatnim źródła prądu stałego (ok. 110—220 V); biegun ujemny łączy się ze ścianami miski miedzianej, w której otrzymano stop. Przez stop przepuszczamy w temp. 210° prąd elektryczny, aż na węglu zacznie wydzielać się fluor, który poznajemy po charakterystycznym zapachu i zdolności zapalania strumienia gazu świetlnego, skierowanego na elektrodę. Wówczas wlewamy elektrolit do podgrzanego aparatu, ogrzewamy go prądem elektrycznym i w temp. 210° prowadzimy elektrolizę, łącząc biegun ujemny źródła prądu stałego z cylindrem miedzianym, a biegun dodatni z elektrodą węglową. Przy aparatach średniej wielkości na 1—2 kg elektrolitu wystarcza prąd o natężeniu paru amperów i 10—20 V. Dodatek fluorku litu utrudnia polaryzację, którą łatwo opanowujemy zmieniając na krótki okres czasu znaki elektrod. W miarę wydzielania fluoru elektrolit gęstnieje (osadza stały fluorek potasowy) i, gdy temperatura topnienia jego podniesie się do temp. 280—300°, trzeba go regenerować, wylać, ochłodzić i z powrotem zmieszać z wodnym roztworem kwasu fluorowodorowego, odparować i stopić, jak podano wyżej. Wydajność elektrolizy jest ok. 80—85%. Powstały fluor oczyszcza się od śladów fluorowodoru, jak podano wyżej.

7. Fluorowodór *(Hydrogenium fluoratum)* HF

$M = 20{,}01$

Własności. Dymiący, bezbarwny, żrący, trujący gaz o swoistej silnej woni. Gaz ten wrze w temp. 19,4°, krzepnie (zestala się) w temp. —92,3°. Mililitr gazu waży 0,921 mg. Fluorowodór dobrze rozpuszcza się w wodzie, dając kwas fluorowodorowy $HF \cdot H_2O$ ($M = 38{,}02$), bezbarwną dymiącą ciecz o gęstości 1,15, wrzącą w temp. 120°, zestalającą się w temp. —35°, mieszającą się z wodą. Kwas ten silnie nekrotyzuje tkanki i powoduje trudno lecząće się oparzenia skóry. Mililitr ciekłego HF waży 0,987 g.

Gęstość wodnych roztworów fluorowodoru w temp. 20°

Gęstość	Zawartość HF		Gęstość	Zawartość HF	
	% wag.	% obj.		% wag.	% obj.
1,005	2,0	2,01	1,070	20,0	21,400
1,012	4,0	4,048	1,084	24,0	26,016
1,021	6,0	6,126	1,096	28,0	30,688
1,028	8,0	8,224	1,107	32,0	35,424
1,036	10,0	10,36	1,118	36,0	40,248

Gęstość	Zawartość HF		Gęstość	Zawartość HF	
	% wag.	% obj.		% wag.	% obj.
1,043	12,0	12.516	1,128	40,0	44,832
1,050	14,0	14,700	1,134	42,0	47,628
1,057	16,0	16,912	1,139	44,0	50,116
1,064	18,0	19,152	1,155	50,0	57,75

Gęstość wodnych roztworów kwasu fluorowodorowego w temp. 20°

% wag. HF	Gęstość	% HF	Gęstość	% HF	Gęstość	% HF	Gęstość
1	1,003	14	1,052	26	1,092	39	1,127
2	1,007	15	1,055	27	1,095	40	1,130
3	1,011	16	1,059	28	1,098	41	1,133
4	1,014	17	1,062	29	1,101	42	1,136
5	1,018	18	1,066	30	1,104	43	1,138
6	1,023	19	1,069	31	1,106	44	1,141
7	1,027	20	1,072	32	1,109	45	1,143
8	1,030	21	1,076	33	1,112	46	1,146
9	1,035	22	1,079	34	1,114	47	1,149
10	1,038	23	1,082	35	1,117	48	1,152
11	1,041	24	1,086	36	1,120	49	1,154
12	1,045	25	1,089	37	1,122	50	1,157
13	1,049			38	1,125		

Otrzymywanie (I). Fluorowodór bezwodny

$$KHF_2 \longrightarrow HF + KF$$

Do otrzymywania bezwodnego fluorowodoru służy retorta miedziana (rys. 144), w postaci tygla zamykanego miedzianą pokrywą, uszczelnioną krążkiem z falistej blachy miedzianej, zaciskana jarzmem ze śrubą. W pokrywę jest wlutowana (srebrem) długa (do 2 m) rurka miedziana do odprowadzania fluorowodoru.

W tyglu umieszczamy czysty fluorek potasowy i dodajemy do niego (mol na mol) wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego. Odparowujemy wodę z roztworu, stapiamy w temp. 210° powstały KHF_2, łączymy biegun ujemny źródła prądu stałego z tyglem i do stopu wkładamy prętową elektrodę węglową połączoną z biegunem dodatnim źródła. Przez stop w tęmp. 210° (mierzone termometrem, chronionym pochewką z zalutowanej srebrem rurki miedzianej, zanurzonym w stopie) przepuszczamy prąd 10 A tak długo, aż na węglu zacznie wydzielać się fluor. Sól jest wówczas odwodniona. Zamykamy

pokrywę tygla i palnikiem obrączkowym ogrzewamy go silnie z boków (nigdy od dołu) do temp. 500—600°. Powstaje suchy fluorowodór, wydzielający się z rurki pokrywy.

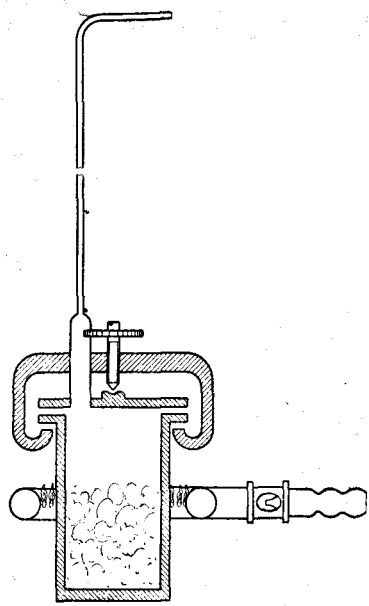
Gaz ten możemy skroplić w chłodnicy spiralnej, z rurki miedzianej lub monelowej, chłodzonej z zewnątrz mieszaniną lodu z solą.

Suchy gazowy fluorowodór sprzedawany jest sprężony w butlach metalowych.

Otrzymywanie (II). Kwas fluorowodorowy (uwodniony)

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4$$

W ołowiowanej retorcie żeliwnej na łaźni piaskowej umieszczamy 800 g czystego, nie zawierającego krzemianów fluorytu i 1200—1600 g stężonego czystego (bez arsenu) kwasu siarkowego. Retortę łączymy z chłodnicą (wężownicą) z rury ołowianej, której wylot zanurzony jest w butelce z bakelitu zawierającej wodę. Butelkę ochładza się lodem z wodą, chłodnicę — wodą. Retortę podgrzewa się do temp. 160—240° i destyluje wodny kwas fluorowodorowy ok. 25° Bé w ilości ok. 750 ml, w zależności od ilości wody w odbieralniku.



Rys. 144. Retorta do otrzymywania fluorowodoru

Kwas ten mieszamy z paroma gramami fluorku srebrowego, aby usunąć z niego ślady chlorowodoru. Płyn zlewamy znad osadu i destylujemy go ponownie z paroma gramami czystego fluorku wapniowego.

Kwas fluorowodorowy techniczny można też destylować z retort miedzianych lub żeliwnych, które HFaq nadgryza powoli. Możemy go destylować do naczyń z ołowiu lub platyny. Przechowujemy go w butlach z bakelitu lub innych plastyków niewrażliwych na działanie fluorowodoru albo w naczyniach szklanych pokrytych woskiem lub (gorzej) parafiną. Dawniej przechowywano go w naczyniach z gutaperki.

Do otrzymywania kwasu fluorowodorowego zamiast fluorytu używany jest też sproszkowany kriolit. Wówczas na 800 g kriolitu bierzemy 2200 g kwasu siarkowego.

$$2Na_3AlF_6 + 9H_2SO_4 \longrightarrow 12HF + 6NaHSO_4 + Al_2(SO_4)_3$$

Jeśli kwas fluorowodorowy zawiera kwas fluorokrzemowodorowy, powstały z krzemianów znajdujących się we fluorycie, wytrącamy go wodnym roztwo-

rem fluorku potasowego jako nierozpuszczalną sól potasową, zlewamy płyn znad osadu i destylujemy.

Czysty *pro analysi* kwas fluorowodorowy otrzymujemy przez rozcieńczenie kwasu wodą do 40%, nasycenie siarkowodorem i dodanie węglanu potasowego w ilości dostatecznej do związania kwasów (fluorokrzemowodorowego i siarkowego) znajdujących się w nim. Następnie dodajemy tlenku srebrowego w celu wytrącenia siarkowodoru, zlewamy płyn znad osadu i destylujemy go z ołowianej retorty z łaźni olejowej o temp. 160—240°, stosując chłodnicę z rurki platynowej.

Analiza. W roztworze wodnym kwas fluorowodorowy można miareczkować wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny. Odważoną ilość kwasu dodaje się do nadmiaru 0,1n NaOH, dodaje fenoloftaleiny i miareczkuje nadmiar alkaliów 0,1n kwasem solnym. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 2,0008 mg HF.

W zobojętnionym roztworze można zmiareczkować fluorek sodowy azotanem torowym, jak podano przy fluorku sodowym.

Kwas fluorowodorowy *pro analysi*, po odparowaniu i wyprażeniu w naczyniu platynowym, powinien zawierać nie więcej niż 5 mg% pozostałości. Nie powinien dawać osadów: z azotanem srebra wobec rozcieńczonego HNO_3 (mniej niż 3 mg% Cl), z chlorkiem barowym po zakwaszeniu kwasem solnym (mniej niż 2 mg% SO_4), z chlorkiem wapniowym (niżej 0,25% H_2SiF_6). Zneutralizowany amoniakiem nie powinien dawać wyraźnych osadów ze szczawianem i fosforanem amonowym, nawet na gorąco (CaO i $Mg_2P_2O_7$ niżej 5 mg%), nie powinien zawierać żelaza więcej niż 0,5 mg%, metali ciężkich 0,8 mg%. Nie powinien dawać osadu z siarkowodorem.

8. Chlor *(Chlorum)* Cl_2

$M = 70{,}91$

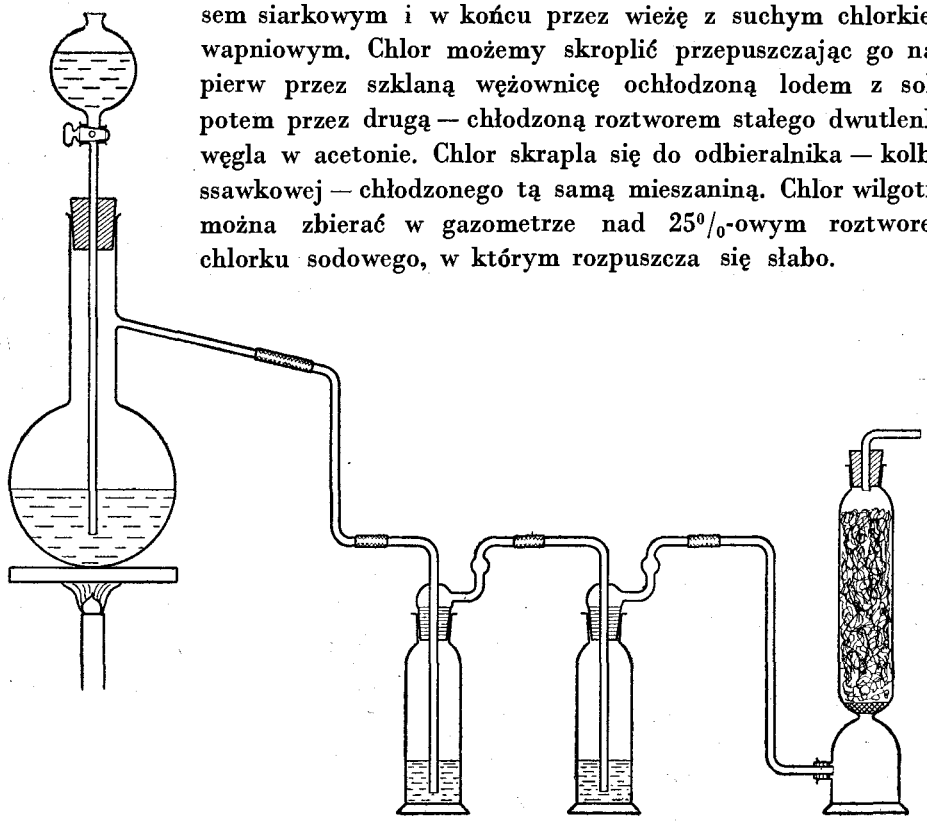
Własności. Zielonożółty, gryzący gaz o swoistej woni, silnie trujący, skraplający się w temp. —33,7° i zestalający się w temp. —102°. 1 ml gazowego chloru waży 3,214 mg, 1 ml ciekłego — 1,557 g. W temperaturze 20° 100 ml wody rozpuszcza 215,65 ml chloru. Chlor rozpuszcza się w alkoholu etylowym, chloroformie, czterochlorku węgla i kwasie octowym. W niskich temperaturach chlor tworzy z wodą krystaliczny hydrat $Cl_2 \cdot 8H_2O$.

Otrzymywanie (I)

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

Do okrągłej kolby zaopatrzonej w rurkę bezpieczeństwa sięgającą prawie do dna i w rurkę odprowadzającą chlor (umieszczone w korku kauczukowym) wsypujemy 500 g braunsztynu, w kawałkach wielkości orzecha laskowego, i zalewamy go 1500—2000 ml stężonego kwasu solnego. Mieszaninę powoli podgrzewamy na siatce. Wydziela się przy tym gazowy chlor, który przepuszczamy przez płuczkę z wodą, następnie przez dwie płuczki ze stężonym kwa-

sem siarkowym i w końcu przez wieżę z suchym chlorkiem wapniowym. Chlor możemy skroplić przepuszczając go najpierw przez szklaną wężownicę ochłodzoną lodem z solą, potem przez drugą — chłodzoną roztworem stałego dwutlenku węgla w acetonie. Chlor skrapla się do odbieralnika — kolbki ssawkowej — chłodzonego tą samą mieszaniną. Chlor wilgotny można zbierać w gazometrze nad 25%-owym roztworem chlorku sodowego, w którym rozpuszcza się słabo.



Rys. 145. Aparat do otrzymywania chloru

Otrzymywanie (II)

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

W kolbie kulistej umieszczamy 100 g sproszkowanego nadmanganianu potasowego, zatykamy ją korkiem kauczukowym z wkraplaczem i rurką do odprowadzania tworzącego się chloru i powoli wkraplamy 600 ml stężonego ($d = 1{,}17$) kwasu solnego lekko podgrzewając kolbę na siatce; wydziela się wtedy około 100—110 g chloru, który oczyszczamy, jak podano wyżej.

Otrzymywanie (III)

$$MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cl_2 + MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O$$

W kolbie, jak poprzednio, umieszczamy 50 g sproszkowanego braunsztynu zmieszanego z 40 g soli kuchennej. Przez wkraplacz dodajemy powoli mieszaninę 100 g stężonego kwasu siarkowego z 100 ml wody.

Z mieszaniny tej podgrzewanej na siatce wytwarza się ok. 20—23 g chloru.

Otrzymywanie (IV)

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 3Cl_2 + 2KCl - 2CrCl_3 + 7H_2O$$

W kolbie umieszczamy 21,8 g rozdrobnionego dwuchromianu potasowego, dolewamy 110 g kwasu solnego ($d = 1{,}18$) i powoli podgrzewamy. Wydziela się ok. 14—15 g chloru.

Otrzymywanie (V)

$$CaOCl_2 + 2HCl \longrightarrow Cl_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Mieszamy 500 g wapna chlorowanego, o zawartości 33% czynnego chloru, z 250 g palonego gipsu, dodajemy nieco wody, aby otrzymać ciastowatą masę, z której robimy kostki wielkości orzecha włoskiego. Kostki, po stwardnieniu gipsu, wrzucamy do środkowej kuli aparatu Kippa, a do kul pozostałych wlewamy kwas solny ($d = 1{,}1$). Chlor powstały w tej reakcji zawiera nieco dwutlenku węgla z węglanu wapniowego stanowiącego zanieczyszczenie wapna chlorowanego.

Otrzymywanie (VI)

$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow Cl_2 + 2NaOH + H_2$$

Chlor można otrzymać drogą elektrolizy wodnego roztworu soli kuchennej. W tym celu można używać laboratoryjnego aparatu pokazanego na rysunku 146.

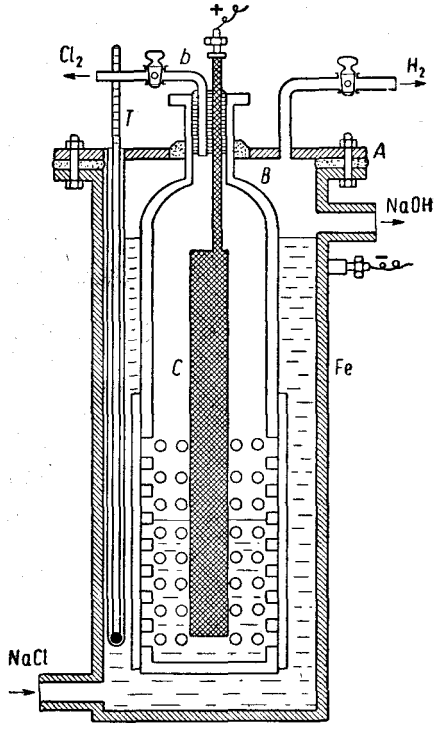
Aparat składa się z cylindra z żelaznej blachy zaopatrzonego w szczelną żelazną pokrywę *A*. Pokrywa jest umocowana na cylindrze za pomocą śrub z nakrętkami, przy czym połączenie to jest uszczelnione tekturą azbestową. W pokrywę wlutowana jest rurka odprowadzająca wodór oraz rurka żelazna *T* na termometr, zanurzona w głąb cylindra. W środku pokrywy znajduje się szeroki otwór, w którym jest umocowana, w kształcie butelki, szklana diafragma *B*, służąca do gromadzenia wytwarzanego chloru, który jest z niej odprowadzany wlutowaną rurką szklaną *b*. W szyjce diafragmy umocowana jest za pomocą azbestu i szkła wodnego (lub cementu) anoda grafitowa *C*, dochodząca prawie do dna diafragmy.

Ściany diafragmy w dolnej połowie mają liczne dziurki o przekroju ok. 5 mm. Cała ta część diafragmy jest z wierzchu owinięta szczelnie cienką tekturą azbestową, umocowaną na niej u góry i u dołu drutami niklowymi i uszczelnioną szkłem wodnym.

Cały elektrolizer, tj. wnętrze diafragmy i przestrzeń między diafragmą a cylindrem, napełniamy 25%-owym roztworem czystego chlorku sodowego, po czym włączamy go w obwód prądu stałego, łącząc cylinder z biegunem ujemnym, a grafit — z biegunem dodatnim źródła prądu. Natężenie prądu regulujemy opornicą tak, aby gęstość prądu wynosiła ok. 0,02—0,1 A/cm^2

(na anodzie). W przestrzeni anodowej wytwarza się chlor, który odprowadzamy rurą *b*; z przestrzeni katodowej odprowadzamy wodór rurką pokrywy. Napięcie prądu elektrolizy wynosi zwykle 3—6 V.

W przestrzeni katodowej gromadzi się roztwór wodorotlenku sodowego (zawierający chlorek sodowy), który co pewien czas usuwamy; przestrzeń tę napełniamy świeżym roztworem soli kuchennej. Gdy aparat zbytnio się nagrzewa, przy większym natężeniu prądu, chłodzimy go z zewnątrz wodą. Wymianę roztworu soli w przestrzeni katodowej można prowadzić w sposób ciągły, wtapiając dwie rurki żelazne w ścianę cylindra, u dołu i na poziomie elektrolitu. Wówczas przez przestrzeń tę można ciągle przepuszczać powolny strumień roztworu chlorku sodowego, łącząc każdą rurkę wężem kauczukowym z butelką z tubusem. Szybkość przepływu solanki regulujemy ściskaczem nałożonym na wąż kauczukowy. Teoretycznie prąd o natężeniu 1 A, w ciągu 1 min wytwarza 22,045 mg chloru (6,974 ml).



Rys. 146. Elektrolizer do otrzymywania chloru

Drogą elektrolizy chlorku sodowego otrzymuje się chlor na skalę przemysłową. Chlor ten jest sprzedawany sprężony w butlach stalowych. Taki chlor zawiera parę wodną, niekiedy — wodór i nieco dwutlenku węgla.

Analiza. Chlor oznaczamy przez wstrząsanie próbki gazu (100 ml) w biurecie gazowej z roztworem (100 ml) arseninu sodowego (4,948 g As_2O_3 rozpuszcza się w 7 g NaOH i w 500 ml H_2O, dodaje nieco fenoloftaleiny i neutralizuje płyn do zaniku barwy różowej, po czym dopełnia się do litra wodą). Roztwór arseninu pochłania chlor. Roztwór ten zbieramy ilościowo płucząc biuretę wodą destylowaną, dodajemy fenoloftaleiny i neutralizujemy 0,1n kwasem solnym, po czym dodajemy 60 ml 3,5%-owego roztworu dwuwęglanu sodowego, nieco skrobi i miareczkujemy nadmiar arseninu 0,1n roztworem jodu. Aby obliczyć ilość arseninu wiążącego chlor, miareczkujemy sam roztwór arseninu (100 ml) jodem. Różnica obu miareczkowań odpowiada ilości pochłoniętego chloru: 1 ml różnicy odpowiada 3,5457 mg chloru.

Po pochłonięciu chloru roztworem arseninu pozostaje pewna objętość gazów stanowiących zanieczyszczenie chloru. W gazach tych oznaczamy dwutlenek węgla gazometrycznie, absorbując go 30%-owym wodorotlenkiem potasowym.

Obecność chloru w gazach można wykazać papierkiem jodoskrobiowym (bibuła nasycona wodnym roztworem skrobi z jodkiem potasowym), który w chlorze fioletowieje.

9. Chlorowodór *(Hydrogenium chloratum)* HCl

$M = 36{,}46$

Własności. Bezbarwny, żrący gaz o swoistej ostrej woni, dymiący w wilgotnym powietrzu, skraplający się w temp. —83,7° i zestalający się w temp. —112°. 1 ml tego gazu waży 1,639 mg. Chlorowodór dobrze rozpuszcza się w wodzie, dając kwas solny (*Acidum hydrochloricum*); rozpuszcza się też dobrze w etanolu (327 ml w 100 ml etanolu), w eterze etylowym, dioksanie i benzenie.

Absorpcja chlorowodoru w wodzie
1 g wody w temp. *t* pod ciśn. 760 mmHg pochłania *B* g HCl

t, °C	*B*	*t*, °C	*B*	*t*, °C	*B*	*t*, °C	*B*
0	0,826	16	0,742	32	0,665	48	0,603
4	0,804	20	0,721	36	0,649	52	0,589
8	0,783	24	0,700	40	0,633	56	0,575
12	0,762	28	0,682	44	0,618	60	0,561

1 ml wody pod ciśn. 760 mmHg w temp. *t* pochłania *D* ml HCl

t, °C	0	4	8	12	14	18	18,25	23
D	525,2	494,7	480,3	471,3	462,4	451,2	450,7	435,0

Gęstość wodnych roztworów chlorowodoru (w temp. 15°)

Stopnie Bé	Gęstość	% wag.	Stopnie Bé	Gęstość	% wag.
0	1,000	0,1	17	1,134	26,6
1	1,007	1,5	18	1,143	28,4
2	1,014	2,9	19	1,152	30,2
3	1,022	4,5	19,5	1,157	31,2
4	1,029	5,8	20	1,161	32,0
5	1,036	7,3	20,5	1,166	33,0
6	1,044	8,9	21	1,171	33,9
7	1,052	10,4	21,5	1,175	34,7
8	1,060	12,0	22	1,180	35,7
9	1,067	13,4	22,5	1,185	36,8
10	1,075	15,0	23	1,190	37,9
11	1,083	16,5	23,5	1,195	39,0
12	1,091	18,1	24	1,199	39,8
13	1,100	19,9	24,5	1,205	41,2
14	1,108	21,5	25	1,210	42,4
15	1,116	23,1	25,5	1,212	42,9
16	1,125	24,8			

W temperaturze pokojowej można obliczyć w przybliżeniu zawartość procentową chlorowodoru w stężonym kwasie solnym ze wzoru:

$$\%\ HCl = 200(d - 1{,}000),$$

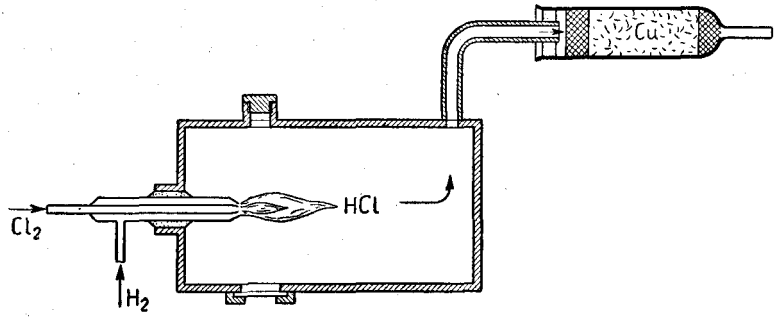
gdzie d jest gęstością kwasu w tej temperaturze.

Kwas solny o gęstości 1,10 i zawartości chlorowodoru 20,3% wrze w stałej temperaturze i destyluje w niezmienionym składzie procentowym (mieszanina azeotropowa).

Otrzymywanie (I)

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

Z grubej blachy miedzianej robimy cylinder (spawamy) o średnicy 25 cm i długości 35 cm. W środku tylnej pokrywy cylindra umieszczamy dmuchawkę



Rys. 147. Aparat do otrzymywania chlorowodoru

typu tleno-wodorowego wykonaną z miedzi (wkręcaną na gwint) lub z trudno topliwego szkła (osadzoną na korku azbestowym i uszczelnioną szkłem wodnym). Do środkowej rurki dmuchawki doprowadzamy chlor suszony kwasem siarkowym, do rury zewnętrznej — wodór. W bocznych ścianach cylindra, naprzeciw ujścia dmuchawki, znajduje się z jednej strony okienko ze szkła lub miki do obserwowania przebiegu spalania chloru w wodorze, z drugiej strony — otwór szczelnie zakręcany mufą, służący do zapalania palnika. W drugim końcu cylindra-pudła, w ścianie bocznej wtopiona jest rurka do odprowadzania tworzącego się chlorowodoru. Rurkę tę łączymy z szerszą rurką szklaną, wypełnioną opiłkami miedzianymi (pomiędzy zatyczkami z waty szklanej). Rurka ta zatrzymuje obce zanieczyszczenia mechaniczne w strumieniu chlorowodoru.

Do rurek dmuchawki aparatu doprowadzamy w jednostce czasu równe objętości suchego chloru i wodoru z butli stalowych, mierząc szybkość ich przepływu reometrami, wypełnionymi stężonym kwasem siarkowym. Najpierw wprowadzamy bardzo powolny strumień tych gazów i przez otwór

w ścianie cylindra natychmiast zapalamy mieszaninę gazów. Zbyt późne zapalenie może spowodować wybuch nagromadzonej mieszaniny gazów w cylindrze. Następnie, regulując dopływ gazów, zwiększamy płomień dmuchawki do pożądanej wielkości, obserwując go przez okienko w ścianie cylindra. Dopływ gazów regulujemy tak, aby był nieznaczny nadmiar wodoru i aby gaz wydzielany z pudła nie zawierał chloru (próba z papierkiem jodoskrobiowym).

Chlor spala się w wodorze spokojnie, dając czysty, suchy chlorowodór, który stosujemy do syntez i do przyrządzania roztworów wodnych, alkoholowych, eterowych lub w kwasie octowym. Chlorowodór tak otrzymany nie zawiera metali ciężkich. W razie nadmiernego nagrzania się pudła chłodzimy je wentylatorem powietrznym. Możemy też skonstruować pudło o ścianach podwójnych, chłodzone prądem wody.

Otrzymywanie (II)

$$NH_4Cl + H_2SO_4 \longrightarrow HCl + NH_4HSO_4$$

W środkowej kuli aparatu Kippa umieszczamy duże kawałki topionego chlorku amonowego i do lejka wlewamy stężony kwas siarkowy. Po otwarciu kurka kwas dostaje się do kuli środkowej i reaguje z chlorkiem amonowym: wytwarza się chlorowodór, który przepuszczamy przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym.

Otrzymywanie (III)

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow HCl + NaHSO_4$$

W kolbie destylacyjnej, której szyjka zamknięta jest korkiem szklanym z wkraplaczem zakończonym kapilarą, umieszczamy 100 g gruboziarnistej soli kuchennej, a do wkraplacza wlewamy mieszaninę 180 g kwasu siarkowego i 40 ml wody. Kolbę z solą powoli podgrzewamy na łaźni piaskowej i wkraplamy do niej kwas. Tworzy się chlorowodór, który osuszamy w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym i odprowadzamy rurkami szklanymi, łączonymi tylko krótkimi kawałkami grubościennego węża kauczukowego, nasyconego stopionym woskiem, chlorowodór bowiem silnie zżera kauczuk. Do połączeń można też używać rurek igelitowych, odporniejszych na chlorowodór.

Otrzymywanie (IV)

W dużej kolbie ssawkowej umieszczamy 300 ml stężonego kwasu siarkowego, zatykamy ją korkiem igelitowym z wkraplaczem o długiej rurce, u dołu zwężonej. Do kwasu przez wkraplacz powoli wlewamy 200 ml stężonego kwasu solnego. Wytwarza się gazowy chlorowodór, który osuszamy w płuczce z kwasem siarkowym.

Chlorowodór można też wytwarzać wkraplając kwas siarkowy do stężonego kwasu solnego, znajdującego się w kolbce destylacyjnej lub w kolbce

ssawkowej. Do kwasu solnego wrzucamy kawałki porowatej palonej glinki lub kawałki pumeksu, aby gaz wydzielał się równomiernie. Średnio z 200 ml stężonego kwasu solnego otrzymujemy 60—70 g chlorowodoru.

Analiza. Zawartość chlorowodoru w kwasie solnym oznaczamy miareczkując go 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny albo argentometrycznie, najpierw 0,1n azotanem srebrowym, a później 0,1n rodankiem amonowym wobec ałunu żelazowego. 1 ml użytych roztworów 0,1n odpowiada 3,6465 mg chlorowodoru.

Kwas solny do analizy nie powinien po odparowaniu i wyprażeniu zostawiać większej pozostałości niż 0,5 mg%, odbarwiać 0,01n roztworu jodu (0,6 mg% SO_2), zawierać arsenu (powyżej 0,1 mg% As), żelaza (powyżej 0,07 mg%), metali ciężkich (powyżej 0,3 mg% Pb), siarczanów (powyżej 0,15 mg%), wydzielać jodu z jodku potasowego (powyżej 0,1 mg% Cl), dawać zmętnienia po zalkalizowaniu amoniakiem i po dodaniu szczawianu amonowego (nawet po upływie doby).

10. Tlenek chloru *(Chlorum oxydatum)* Cl_2O

$M = 86{,}91$

Własności. Brunatnożółty, gryzący gaz, silnie trujący, rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i kwasie siarkowym, wybuchający ze związkami organicznymi.

W temperaturze 3,8° skrapla się tworząc ciemnobrunatną ciecz, zestala się w temp. —20°. 1 ml tego gazu waży 3,89 mg.

Otrzymywanie

$$2Cl_2 + HgO \longrightarrow Cl_2O + HgCl_2$$

W półmetrowej rurze o przekroju 1,5—2 cm umieszczamy mieszaninę równych części suchego (suszonego parę godzin w temp. 300—400°) żółtego tlenku rtęciowego i suchego prażonego i mytego gorącym kwasem azotowym piasku. Rurę chłodzimy (w temp. 20°) i przepuszczamy przez nią powolny strumień suchego chloru. Powstaje tlenek chloru, który odprowadzamy rurką szklaną, unikając połączeń kauczukiem (połączenia szkła na szkło lub najlepiej szlify), do naczynia chłodzonego do temp. —20°. W naczyniu tym skrapla się tlenek chloru, który możemy oczyścić od śladów chloru przez destylację z suchym żółtym tlenkiem rtęciowym; podgrzewamy mieszaninę do temp. 5—10° i destylat zbieramy w odbieralniku chłodzonym lodem z solą.

11. Kwas podchlorawy *(Acidum hypochlorosum)* HClO

$M = 52{,}465$

Własności. Nietrwały związek chemiczny, znany tylko w roztworach. Stężone roztwory mają barwę żółtą i silnie uszkadzają i nekrotyzują tkanki zwierzęce. Roztwory te na świetle szybko ulegają rozkładowi.

Otrzymywanie (I)

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2HClO$$

Gazowy tlenek chloru wprowadzamy do wody o temp. 0°, chłodzonej lodem. Otrzymujemy roztwór kwasu podchlorawego, w którym kwas ten oznaczamy jodometrycznie.

Otrzymywanie (II)

$$2Cl_2 + HgO + H_2O \longrightarrow 2HClO + HgCl_2$$

Nasycamy wodę chlorem chłodząc ją lodem. Otrzymany roztwór wstrząsamy, dodając papkę z żółtego tlenku rtęciowego i wody, aż płyn przestanie wykazywać obecność wolnego chloru (papierek jodoskrobiowy). Roztwór odsączamy od osadu, znów nasycamy chlorem i wstrząsamy z tlenkiem rtęciowym. W ten sposób można otrzymać dość stężony wodny roztwór kwasu podchlorawego, nadający się do syntez organicznych. Płyn ten możemy destylować frakcyjnie (z kolumną) w próżni, używając aparatu szklanego ze szlifami. W tych warunkach najpierw przechodzi woda, a potem — wodny stężony roztwór kwasu podchlorawego.

Otrzymywanie (III)

$$Cl_2 + NaHCO_3 \longrightarrow HClO + NaCl + CO_2$$

150 g wody i 250 g lodu (potłuczonego) chłodzimy lodem i nasycamy w temp. 0° chlorem, aż powstanie krystaliczny hydrat chloru $Cl_2 \cdot 8H_2O$. Płyn chłodzimy lodem i silnie mieszamy mieszadłem elektrycznym; po upływie $^1/_2$ godz dodajemy porcjami sproszkowany dwuwęglan sodowy tak długo, aż zniknie wolny chlor, płyn odbarwi się i ogrzany nie będzie dawał osadu $BaCO_3$ z roztworem $BaCl_2$. Płyn zawiera kwas podchlorawy, który możemy wyekstrahować eterem etylowym, przy silnym chłodzeniu lodem. Otrzymany wyciąg eterowy chłodzimy lodem z solą w temp. —17° i suszymy bezwodnym siarczanem sodowym. Roztwór eterowy kwasu podchlorawego jest względnie trwały w temperaturach niższych od temp. 0°; w temperaturze pokojowej HClOaq szybko ulega rozkładowi. Roztwór taki nadaje się do wielu syntez organicznych.

Analiza. W roztworach oznaczamy kwas podchlorawy jodometrycznie; równocześnie możemy oznaczyć wolny chlor, jeśli jest obecny w roztworze, według reakcji

$$HClO + 2KJ \longrightarrow J_2 + KCl + KOH$$

$$Cl_2 + 2KJ \longrightarrow 2KCl + J_2$$

Do 5%-owego obojętnego roztworu jodku potasowego w nadmiarze, zakwaszonego małym nadmiarem 0,1n kwasu solnego, dolewamy badany roztwór kwasu podchlorawego; roztwór wstrząsamy i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. Następnie miareczkujemy nadmiar kwasu 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec fenolofta-

leiny. Różnica użytych ml 0,1n HCl i 0,1n NaOH wskazuje na ilość kwasu podchlorawego. 1 ml 0,1n roztworu odpowiada 5,2465 mg HClO. Po odjęciu od ilości mililitrów 0,1n $Na_2S_2O_3$, zużytych na zmiareczkowanie jodu, ilości mililitrów 0,1n roztworu zużytych na zmiareczkowanie jodu wydzielonego przez kwas podchlorawy (1 ml roztworu 0,1n odpowiada 2,62325 mg HClO) otrzymujemy ilość mililitrów roztworu zużytych na zmiareczkowanie jodu wydzielonego przez chlor, stąd obliczamy ilość wolnego chloru.

12. Dwutlenek chloru *(Chlorum bioxydatum)* ClO_2

$M = 67{,}46$

Własności. Żółtoczerwony, żrący gaz o swoistej woni, wrzący w temp. 9,9° i zestalający się w temp. −59°. 1 ml tego gazu waży 3,09 mg. W 100 ml zimnej wody rozpuszcza się 2000 ml ClO_2. Dwutlenek chloru rozpuszcza się również w etanolu, eterze i stężonym kwasie siarkowym. Z gorącą wodą reaguje tworząc przy tym chlor, tlen i kwas chlorowy. Ogrzany do temp. 100° silnie wybucha; wybucha też silnie przy zetknięciu się z wieloma substancjami organicznymi.

Otrzymywanie (I)

$$2KClO_3 + HO_2CCO_2H + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2KHSO_4$$

W kolbie destylacyjnej ze szlifami szklanymi umieszczamy 240 g chloranu potasowego nie zawierającego chlorku potasu i 200 g sproszkowanego kwasu szczawiowego, chłodzimy lodem i powoli dodajemy ochłodzoną mieszaninę 120 ml stężonego kwasu siarkowego i 400 ml wody. Kolbę umieszczamy na łaźni wodnej, łączymy z chłodnicą i z dwoma odbieralnikami połączonymi szeregowo, zawierającymi po 2 l destylowanej wody. Odbieralniki chłodzimy lodem. Kolbę ogrzewamy do temp. 60°; powstaje dwutlenek chloru, który rozpuszcza się w wodzie. Ogrzewanie trwa parę godzin, aby wszystek chloran przereagował dając dwutlenek chloru. Pod koniec reakcji w pierwszym odbieralniku krystalizuje nieco hydratu dwutlenku chloru. Pierwszy odbieralnik zawiera zwykle 6—8%-owy roztwór dwutlenku chloru, drugi — roztwór ok. 2,5%-owy. Roztwory te zakwaszone kwasem azotowym z azotanem srebra powinny tylko opalizować (nie dawać osadu). Wydzielanie dwutlenku chloru najlepiej prowadzić w ciemności, światło dzienne powoduje bowiem jego rozkład.

Otrzymywanie (II)

$$2KClO_3 + 3HO_2CCO_2H \longrightarrow 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2KO_2CCO_2H$$

40 g sproszkowanego chloranu potasowego zmieszane z 150 g krystalicznego kwasu szczawiowego (dobrze sproszkowanego) mieszamy w kolbie ze szlifami szklanymi, dodajemy 20 ml wody i ogrzewamy kolbę do temp. 60° na łaźni wodnej. Wytwarzający się dwutlenek chloru skrapla się w odbieral-

niku chłodzonym lodem z solą. Skroplony gaz łatwo wybucha przy zetknięciu z substancjami organicznymi, zwłaszcza pod wpływem promieni słonecznych.

Otrzymywanie (III)

$$2NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$

W rurze szklanej umieszczamy suchy sproszkowany chloryn sodowy i przepuszczamy przez niego powoli mieszaninę 60% suchego chloru i 40% suchego azotu. Powstaje dwutlenek chloru, który po rozcieńczeniu azotem stosujemy do syntez. Możemy go też skroplić, jak podano poprzednio.

Otrzymywanie (IV)

$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + SO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaHSO_4$$

W kolbie ze szlifami umieszczamy roztwór 32 g chloranu sodowego w 100 ml wody i chłodząc lodem dodajemy powoli przez wkraplacz zimny roztwór 39 g kwasu siarkowego w 100 ml wody. Na szyjkę kolby nakładamy szlif z rurką doprowadzającą gazy prawie do dna kolby. Kolbę podgrzewamy na łaźni do temp. 30—40° i wolno przez płyn przepuszczamy strumień gazu o składzie 10% dwutlenku siarki i 90% azotu. Powstaje dwutlenek chloru zawierający nieco chloru, rozcieńczony azotem, który zapobiega wybuchom. Dwutlenek chloru można oczyścić od chloru przepuszczając gaz przez rurkę szklaną z warstwą chlorynu potasowego.

Wodny roztwór dwutlenku chloru nasycamy roztworem wodorotlenku barowego, aby związać dwutlenek węgla i chlor. Z roztworu ekstrahujemy dwutlenek chloru chloroformem. Roztwór chloroformowy suszymy bezwodnym siarczanem magnezowym. Roztwór ten po ogrzaniu do temp. 55° wydziela czysty dwutlenek chloru.

Analiza. Dwutlenek chloru, w odróżnieniu od chlorowodoru i chloru, nie daje dymów chlorku amonowego z gazowym amoniakiem. Cząsteczka dwutlenku chloru wprowadzona do 10%-owego roztworu jodku potasowego tworzy cząsteczkę chlorynu potasowego i atom jodu. Jod ten możemy zmiareczkować tiosiarczanem sodowym. Po zakwaszeniu 30%-owym kwasem octowym wydziela się jod (4 atomy jodu na 1 cząsteczkę chlorynu potasowego). Jod ten możemy również zmiareczkować i oznaczyć w ten sposób dwutlenek chloru. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ użytego na zmiareczkowanie obojętnego roztworu KJ odpowiada 6,746 mg ClO_2, a po zmiareczkowaniu roztworu zakwaszonego — 1,3492 mg ClO_2.

13. Kwas nadchlorowy *(Acidum perchloricum)* $HClO_4$

$$M = 100{,}46$$

Własności. Bezbarwna nietrwała ciecz, łatwo wybuchająca przy zetknięciu z substancjami organicznymi. Jest to bardzo silny kwas. Na tkanki zwierzęce działa silnie żrąco. Miesza się dobrze z wodą i daje roztwory w wielu roz-

puszczalnikach organicznych: w kwasie octowym, dioksanie i in. Z cząsteczką wody daje względnie trwały krystaliczny hydrat, topiący się w temp. 50° i wybuchający w temp. 110°, o gęstości 1,88. Z dwoma cząsteczkami wody daje ciekły hydrat o gęstości 1,65, topiący się w temp. —17,8°, wrzący w temp. 200°. Bezwodny kwas ma gęstość 1,764, topi się w temp. —112°, wrze w temp. 39° pod ciśn. 56 mmHg.

Gęstość (G) wodnych roztworów kwasu $HClO_4$ w temp. 15°

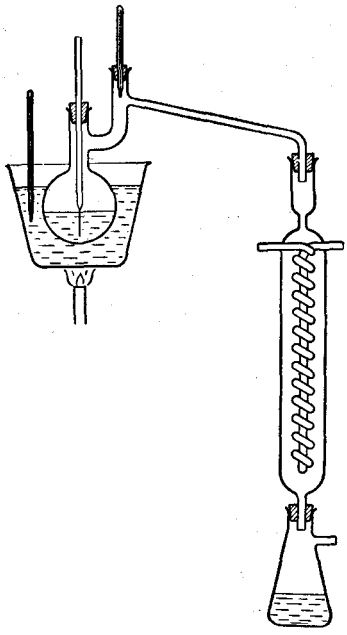
G	%	G	%	G	%	G	%	G	%
1,005	1,00	1,140	21,64	1,275	37,60	1,410	50,10	1,545	60,41
1,010	1,90	1,145	22,32	1,280	38,10	1,415	50,51	1,550	60,78
1,015	2,77	1,150	22,99	1,285	38,60	1,420	50,91	1,555	61,15
1,020	3,61	1,155	23,65	1,290	39,10	1,425	51,31	1,560	61,52
1,025	4,43	1,160	24,30	1,295	39,60	1,430	51,71	1,565	61,89
1,030	5,25	1,165	25,94	1,300	40,10	1,435	52,11	1,570	62,26
1,035	6,07	1,170	25,57	1,305	40,59	1,440	52,51	1,575	62,63
1,040	6,88	1,175	26,20	1,310	41,08	1,445	52,91	1,580	63,00
1,045	7,68	1,180	26,82	1,315	41,56	1,450	53,31	1,585	63,37
1,050	8,48	1,185	27,44	1,320	42,02	1,455	53,71	1,590	63,74
1,055	9,28	1,190	28,05	1,325	42,49	1,460	54,11	1,595	64,12
1,060	10,06	1,195	28,66	1,330	42,97	1,465	54,50	1,600	64,50
1,065	10,83	1,200	29,26	1,335	43,43	1,470	54,89	1,605	64,88
1,070	11,58	1,205	29,86	1,340	43,89	1,475	55,18	1,610	65,26
1,075	12,33	1,210	30,45	1,345	44,35	1,480	55,56	1.615	65,63
1,080	13,08	1,215	31,04	1,350	44,81	1,485	55,95	1,620	66,01
1,085	13,83	1,220	31,61	1,355	45,26	1,490	56,32	1,625	66,39
1,090	14,56	1,225	32,18	1,360	45,71	1,495	56,69	1,630	66,76
1,095	15,28	1,230	32,74	1,365	46,16	1,500	57,06	1,635	67,13
1,100	16,00	1,235	33,29	1,370	46,61	1,505	57,44	1,640	67,51
1,105	16,72	1,240	33,85	1,375	47,05	1,510	57,81	1,645	67,89
1,110	17,45	1,245	34,40	1,380	47,49	1,515	58,17	1,650	68,26
1,115	18,16	1,250	34,95	1,385	47,93	1,520	58,54	1,655	68,64
1,120	18,88	1,255	35,49	1,390	48,37	1,525	58,91	1,660	69,02
1,125	19,57	1,260	36,03	1,395	48,80	1,530	59,28	1,665	69,40
1,130	20,26	1,265	36,56	1,400	49,23	1,535	59,66	1,670	69,77
1,135	20,95	1,270	37,08	1,405	49,68	1,540	60,04	1,675	70,15

Otrzymywanie (I)

$$KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_4 + KHSO_4$$

W kolbie destylacyjnej ze szlifami, połączonej (szlifami) z chłodnicą i odbieralnikiem (połączonym z próżnią), umieszczamy 100 g sproszkowanego nadchloranu potasowego i dodajemy 350 g kwasu siarkowego 96—97,5%-owego. Odbieralnik umieszczamy w mieszaninie lodu z solą i łączymy go, za pośred-

nictwem rurki z wodorotlenkiem sodowym lub wapnem sodowanym, z pompą próżniową. W rurce tej pochłaniane są pary kwasu nadchlorowego. Wodorotlenek sodowy (lub wapno sodowane) jest umocowany w rurce za pomocą zatyczek z waty szklanej lub azbestu. Pary kwasu nadchlorowego nie mogą stykać się ze związkami organicznymi (kauczukiem), może to bowiem spowodować wybuch. Kolbę zatykamy szlifem szklanym z kapilarą i termometrem. Najlepsze są kołbki Claisena, ze szlifami pozwalającymi na umieszczenie szlifu z kapilarą w jednej szyjce, a w drugiej — termometru.



Rys. 148. Destylacja kwasu nadchlorowego

Kolbę umieszczamy na łaźni olejowej, włączamy „próżnię" i ogrzewamy do temp. 135—145° przy ciśn. 50—70 mmHg. Destyluje bezwodny kwas nadchlorowy. Gdy destylacja ustaje, podgrzewamy kolbę do temp. 160—190°, uważając, aby olej ogrzewał tylko tę część kolby, która zawiera substancję, a nie ścianki powyżej poziomu wrzącej mieszaniny, powoduje to bowiem rozkład par kwasu nadchlorowego. Po 90—120-minutowym ogrzewaniu w odbieralniku znajdujemy 44—48 g bezwodnego kwasu nadchlorowego zabarwionego chlorem na żółto, zawierającego ok. 1% kwasu siarkowego i ślady chlorowodoru. Kwas ten uwalniamy od chloru (odbarwiamy go) przepuszczając strumień suchego powietrza oraz destylujemy go powtórnie z aparatu ze szlifami, na łaźni, w temp. 54—65° pod ciśn. 50—70 mmHg. Otrzymujemy ok. 38—42 g czystego kwasu. Bezwodny kwas nadchlorowy powoli ulega rozkładowi. Najlepiej przygotować z niego 70%-owy roztwór wodny, który jest trwały.

Otrzymywanie (II)]

100 g nadchloranu potasowego miesza się (w kolbie aparatu opisanego poprzednio) z 200 g stężonego kwasu siarkowego uprzednio rozcieńczonego 40 ml wody. Mieszaninę destyluje się w próżni, jak podano poprzednio. Z destylatu usuwa się chlor strumieniem suchego dwutlenku węgla, dodaje 0,6 g siarczanu srebrowego i 0,6 g suchego węglanu barowego, w celu usunięcia chlorowodoru i kwasu siarkowego, miesza, sączy przez lejek ze szkła porowatego i destyluje w próżni (lub pod ciśnieniem normalnym na łaźni w temp. 230° nieco niebezpiecznie!). Otrzymany kwas można odwodnić przez destylację ze stężonym kwasem siarkowym (1 cz. wag. $HClO_4$ z 4 cz. wag H_2SO_4) naj-

lepiej w próżni. Często podczas destylacji krzepnie w chłodnicy krystaliczny hydrat kwasu nadchlorowego.

Kwas nadchlorowy 72%-owy można odwodnić dymiącym kwasem siarkowym. Do 120 g tego kwasu wkraplamy, przy chłodzeniu do 25° i silnym mieszaniu, 480 g dymiącego H_2SO_4 zawierającego 20% SO_3.

Powstały roztwór destylujemy następnie w aparacie ze szlifami szklanymi, w łaźni wodnej, w próżni w temp. 25—47° pod ciśn. 1 mmHg, zbierając bezwodny kwas nadchlorowy w odbieralniku chłodzonym roztworem stałego dwutlenku węgla w acetonie.

Otrzymywanie (III)

$$2KClO_4 + H_2SiF_6 \longrightarrow 2HClO_4 + K_2SiF_6$$

Do 600 g nadchloranu potasowego dodajemy roztwór kwasu fluorokrzemowodorowego, otrzymany z 1000 g fluorytu. Mieszaninę tę ogrzewa się na łaźni wodnej i odsącza wytrącony fluorokrzemian potasowy. Jeśli z próbki przesączu po ogrzaniu z kwasem fluorokrzemowodorowym wytrąca się osad, dodajemy jeszcze nieco tego kwasu i ogrzewamy roztwór, aby usunąć z niego resztki potasu. Przezroczysty przesącz zagęszczamy na łaźni wodnej, chłodzimy i odsączamy osad (niewielką ilość) fluorokrzemianu potasowego i nadchloranu potasowego. Przesącz rozcieńczamy wodą i roztworem chlorku barowego strącamy ilościowo nadmiar kwasu fluorokrzemowodorowego. Osad odsączamy, a przesącz zagęszczamy, aż zaczną się wydzielać dymy kwasu nadchlorowego. Płyn nieco rozcieńczamy i strącamy w nim ilościowo bar kwasem siarkowym, po czym (po odstaniu przez parę dni) odsączamy siarczan barowy. Z przesączu można usunąć ślady kwasu siarkowego nadchloranem barowym, a ślady chloru nadchloranem srebra. Otrzymany przesącz można też oczyścić przez destylację.

Analiza. Kwas nadchlorowy daje trudno rozpuszczalne sole wytrącające się, gdy zmieszamy go z roztworami chlorku potasowego, błękitu metylenowego i nitronu.

W roztworach wodnych kwas nadchlorowy miareczkuje się 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n roztworu odpowiada 10,0468 mg $HClO_4$.

14. Brom *(Bromum)* Br_2

$M = 159{,}83$

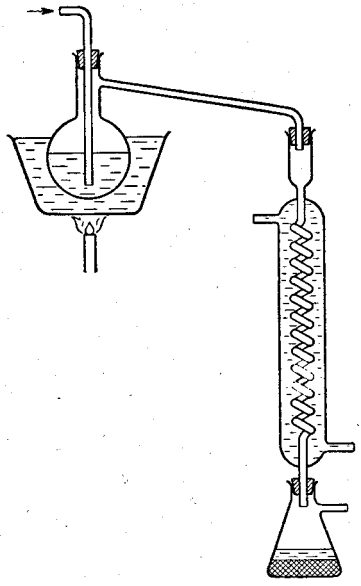
Własności. Ciemnobrunatna ciecz o gryzącej woni, silnie nekrotyzująca tkanki zwierzęce. Brom wrze w temp. 58,78° i krzepnie na krystaliczną masę w temp. —7,3°. Gęstość jego wynosi 3,14. W temperaturze pokojowej brom rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór 3,52%-owy; lepiej rozpuszcza się w wodnych roztworach bromków potasowców i w wielu rozpuszczalnikach organicznych: w kwasie octowym, alkoholach, eterze etylowym, chloroformie, dwusiarczku węgla i czterochlorku węgla.

Otrzymywanie (I)

$$2NaBr + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2NaCl$$

500 g bromku sodowego rozpuszczamy w 1 l wody i wlewamy do kolby destylacyjnej ze szlifami, zaopatrzonej w rurkę doprowadzającą chlor prawie do dna kolby. Kolbę zatykamy tym korkiem, umieszczamy na łaźni wodnej, łączymy szlifami z długą chłodnicą (w kształcie wężownicy) i z odbieralnikiem chłodzonym lodem.

Kolbę ogrzewamy powoli na łaźni wodnej i wprowadzamy do niej wolno strumień chloru; w reakcji chloru z bromkiem powstaje brom, który oddestylowuje, wraz z niewielką ilością wody, do odbieralnika, gdzie gromadzi się pod warstwą wody bromowej. Mieszaninę ogrzewamy i nasycamy chlorem, aż stanie się bezbarwna i nie będzie z niej destylował brom.



Rys. 149. Otrzymywanie bromu

Brom (z odbieralnika) oddzielamy od wody bromowej i wstrząsamy ze stężonym roztworem bromku wapniowego, aby usunąć z niego ślady chloru. Ślady bromowodoru usuwamy za pomocą destylacji z niewielką ilością sproszkowanego dwutlenku manganu. Zwykle jest to niepotrzebne. Brom odwadniamy wstrząsając go z równą objętością stężonego kwasu siarkowego i destylujemy go ponownie. Można też odwadniać brom suchym chlorkiem wapniowym lub tlenkiem wapniowym. Ślady wody z bromu usuwa pięciotlenek fosforu. Czysty brom destyluje się w aparacie ze szlifami szklanymi w strumieniu suchego dwutlenku węgla. Wydajność otrzymanego bromu jest prawie teoretyczna.

Tą metodą można otrzymać brom również z innych bromków oraz z zagęszczonych ługów solankowych, zawierających brom. Podobną metodą otrzymuje się brom w technice.

Otrzymywanie (II)

$$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 11H_2SO_4 \longrightarrow 3Br_2 + 8KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

W kolbie destylacyjnej ze szlifami szklanymi umieszczamy mieszaninę 100 g bromku potasowego, 100 g dwuchromianu potasowego, sproszkowanych, chłodzimy i powoli dodajemy (przez wkraplacz umieszczony w szyjce kolby) 500 g stężonego kwasu siarkowego.

Kolba jest połączona szlifem z chłodnicą (w kształcie wężownicy) i odbieralnikiem chłodzonym lodem. Płyn w kolbie powoli podgrzewamy i destylujemy do odbieralnika brom. Destylację prowadzimy dopóty, dopóki destyluje brom.

Brom zbieramy i oczyszczamy, jak podano wyżej.

Otrzymywanie (III)

$$MnO_2 + 2NaBr + 3H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O$$

710 g bromku sodowego (lub odpowiednią ilość innego bromku) umieszczamy w aparacie opisanym w metodzie (II) po zmieszaniu z 500 g sproszkowanego braunsztynu i następnie przez rozdzielacz powoli dodajemy mieszaninę 1000 g stężonego kwasu siarkowego i 1000 g wody. Kolbę powoli podgrzewamy tak długo, jak długo destyluje brom, który zbieramy w odbieralniku i oczyszczamy. Wydajność prawie teoretyczna.

Otrzymywanie (IV)

$$6NaBr + KClO_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 3Br_2 + KCl + 6NaHSO_4 + 3H_2O$$

W kolbie aparatu opisanego w metodzie (II) umieszczamy 1029 g sproszkowanego bromku sodowego (lub odpowiednią ilość innego bromku) zmieszanego z 210 g sproszkowanego chloranu potasowego i zwilżamy 600 ml wody. Kolbę podgrzewamy na łaźni do temp. 100° i powoli wkraplamy do mieszaniny 1000 g stężonego kwasu siarkowego z 1000 ml wody.

Do odbieralnika destyluje brom. Kolbę ogrzewamy tak długo, jak długo wydziela się brom. Wylewamy brom z odbieralnika i oczyszczamy. Wydajność prawie teoretyczna.

Otrzymywanie (V)

$$2NaBr + 2H_2O \longrightarrow Br_2 + 2NaOH + H_2$$

W elektrolizerze do otrzymywania chloru (rys. 146) poddajemy elektrolizie stężony roztwór bromku sodowego. Rurkę odprowadzającą brom (w poprzedniej metodzie — chlor) łączymy z chłodnicą (wężownicą) i odbieralnikiem. Aparat podczas elektrolizy ogrzewany na łaźni wodnej w temp. 80—100° lub umieszczamy go w suszarce o tej temperaturze. Brom wydzielający się podczas elektrolizy destyluje i po skropleniu się w chłodnicy gromadzi się w odbieralniku chłodzonym lodem z solą, obok niewielkiej ilości wody bromowej. Elektrolizę i destylację prowadzimy dopóty, dopóki destyluje brom.

Metoda ta służy w technice do wyrobu bromu z solanek; mniej nadaje się do wyrobu bromu laboratoryjnie.

Analiza. Pary bromu wywołują niebieszczenie papierka jodoskrobiowego (bibuła nasycona roztworem jodku potasowego i skrobi) i wytrącają z wodnego roztworu azotanu srebro-

wego żółtawy, serowaty osad bromku srebrowego. Pod wpływem bromu roztwór fluoresceiny w kwasie octowym zabarwia się na czerwono, a roztwór fuksyny odbarwiony kwaśnym siarczynem sodowym — na fioletowo; z roztworu octanu manganawego brom strąca brunatny dwutlenek manganu.

Brom w roztworach miareczkuje się jodometrycznie. Do roztworu dodaje się jodku potasowego w nadmiarze i po wymieszaniu wydzielony jod miareczkuje się 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n roztworu odpowiada 7,992 mg Br.

Brom „do analizy" po odparowaniu i wysuszeniu nie powinien zawierać więcej niż 0,01% pozostałości. Rozpuszczony w stężonym wodorotlenku sodowym nie powinien zostawiać oleistych kropli (zanieczyszczenia); nie powinien zawierać więcej niż 0,008% SO_4 i 0,05% jodu oraz 0,3% chloru.

15. Bromowodór *(Hydrogenium bromatum)* HBr

$M = 80{,}92$

Własności. Bezbarwny, żrący gaz o ostrej woni, silnie dymiący na powietrzu. Gaz ten dobrze rozpuszcza się w wodzie (221 g w 100 ml wody w temp. 0°), alkoholach, eterach, kwasie octowym i wielu innych rozpuszczalnikach. 1 ml tego gazu waży 3,5 mg. Bromowodór skrapla się w temp. —67° i krzepnie w temp. —88,5°.

Bromowodór z wodą tworzy silnie kwaśne roztwory kwasu bromowodorowego (*Acidum hydrobromicum*). 47%-owy roztwór kwasu bromowodorowego, o gęstości 1,49, ma stałą temperaturę wrzenia (126°) i stałą temperaturę krzepnięcia (—11°). Bromowodór tworzy z 1 cząsteczką wody w temp. —15,5° ciekły hydrat $HBr \cdot H_2O$ o gęstości 1,78.

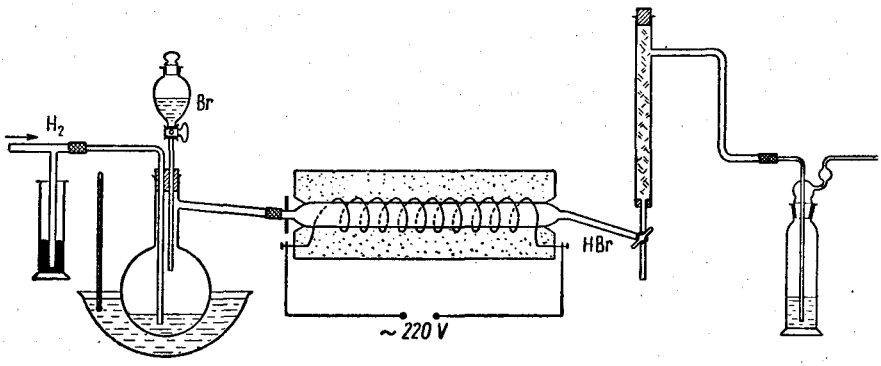
Gęstość (*G*) wodnych roztworów bromowodoru w temp. 15°

% HBr	*G*	% HBr	*G*	% HBr	*G*	% HBr	*G*
1	1,007	14	1,106	26	1,215	38	1,351
2	1,014	15	1,114	27	1,225	39	1,363
3	1,021	16	1,122	28	1,235	40	1,376
4	1,028	17	1,131	29	1,246	41	1,389
5	1,035	18	1,140	30	1,257	42	1,403
6	1,043	19	1,149	31	1,268	43	1,417
7	1,050	20	1,158	32	1,279	44	1,431
8	1,058	21	1,167	33	1,290	45	1,445
9	1,065	22	1,176	34	1,302	46	1,459
10	1,073	23	1,186	35	1,314	47	1,473
11	1,081	24	1,196	36	1,326	48	1,487
12	1,089	25	1,206	37	1,338	49	1,502
13	1,097						

Otrzymywanie (I)]

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

Do otrzymywania bromowodoru metodą katalityczną używamy aparatu pokazanego na rysunku 150. Składa się on z kolbki destylacyjnej ze szlifem, zaopatrzonej w rurkę doprowadzającą prąd suchego wodoru. Kolba jest umieszczona w łaźni wodnej zaopatrzonej w termometr. Do kolbki wlewamy suchy czysty brom i łączymy ją z rurą szklaną ogrzewaną elektrycznie lub gazem. Rurę wypełniamy kawałeczkami szkła lub porcelany albo platynowanym azbestem (2%) lub żelem krzemionkowym, albo wreszcie zwitkami siatki



Rys. 150. Otrzymywanie bromowodoru

platynowej. Najlepsze są rury ze szkła trudno topliwego, owinięte azbestem. Rura długości 30—40 cm i średnicy wewnętrznej 20 mm zupełnie wystarcza. Rury wypełnione platynowanym azbestem lub krzemionką platynowaną ogrzewamy do temp. 350—375°; rury napełnione porowatą porcelaną lub kawałeczkami szkła ogrzewamy do ciemnoczerwonego żaru. Wylot rury łączymy za pomocą kurka trójdrożnego z dość długą rurą (60 cm długości, 20 mm średnicy), wypełnioną albo opiłkami miedzianymi, utrzymywanymi przez dwie zatyczki z azbestu (lub waty szklanej), albo porowatą porcelaną, albo też kawałkami pumeksu zmieszanymi z czerwonym fosforem. Substancje te pochłaniają resztki bromu zawarte w bromowodorze. Gdy do absorpcji bromu używany jest fosfor, otrzymany wówczas bromowodór może zawierać ślady trójbromku fosforu, który absorbujemy przepuszczając gaz przez płuczkę z niewielką ilością wody. Opiłki miedziane na skutek pochłaniania bromu czernieją. Gdy opiłki w całej rurze ściemnieją, należy je zastąpić nowymi, a sczerniałe — zregenerować wygotowując w stężonym kwasie solnym i w wodzie.

Wodór do aparatu doprowadzamy z butli stalowej regulując dopływ wentylem redukcyjnym. Wąż doprowadzający wodór do aparatu połączony jest z małym rtęciowym wentylem bezpieczeństwa, aby w razie zatkania rur wodór mógł uchodzić i nie spowodował uszkodzenia kolby z bromem.

Przed rozpoczęciem reakcji aparat napełniamy wodorem, podgrzewamy rurę z katalizatorem, a następnie podgrzewamy do temp. 35—38°, a nawet do temp. 40° łaźnię wodną, w której znajduje się kolba z bromem. Brom paruje i jest porywany przez strumień wodoru; w ogrzewanej rurze „katalitycznej" brom łączy się z wodorem na bromowodór, który po oczyszczeniu z resztek bromu (w rurze absorpcyjnej z opiłkami miedzi) może być użyty do reakcji chemicznych. Z aparatu wydziela się mieszanina suchego bromowodoru i wodoru, zawsze bowiem dajemy nadmiar wodoru.

Aby zapewnić ciągłość reakcji, gdy otrzymuje się duże ilości bromowodoru, kolbę z bromem zaopatrujemy we wkraplacz, pozwalający na dolewanie bromu w ciągu reakcji. Aparat taki pozwala na otrzymywanie 300—400 g bromowodoru w ciągu godziny. Dopływ wodoru należy tak regulować, aby gaz wychodzący z rury z katalizatorem zawierał tylko ślady bromu.

Aparatu nie należy wystawiać na bezpośrednie działanie światła słonecznego, które niekiedy może skatalizować reakcję wodoru z parami bromu już w kolbie i spowodować słaby wybuch. Wydzielany bromowodór, jeśli jest wilgotny, może być osuszony w wieży absorpcyjnej z suchym bromkiem wapniowym. Wydzielany gaz możemy skroplić w odbieralniku zanurzonym w ciekłym powietrzu.

Otrzymanym bromowodorem możemy nasycać rozpuszczalniki, umieszczając je w butelkach absorpcyjnych chłodzonych lodem. W ten sposób otrzymujemy nasycony wodny roztwór bromowodoru nawet 65%-owy ($d = 1{,}78$) lub nasycony roztwór bromowodoru w kwasie octowym. Roztwory te są chemicznie czyste.

Otrzymywanie (II)

$$5Br_2 + 2P + 8H_2O \longrightarrow 10HBr + 2H_3PO_4$$

W kolbie ze szlifem szklanym zaopatrzonej we wkraplacz umieszczamy papkę 100 g czerwonego fosforu z 200 ml wody. Do kolby tej powoli, wstrząsając, wkraplamy 1000 g bromu. Każda kropla bromu reagując z fosforem (często z błyskami płomieni) tworzy gazowy bromowodór. Wydzielany bromowodór odprowadzamy przez chłodnicę zwrotną, kondensującą parę wodną, i uwalniamy od śladów bromu przepuszczając przez rurę absorpcyjną z fosforem czerwonym lub z wiórkami miedzianymi. Gaz suszymy w wieży z chlorkiem wapniowym lub lepiej z suchym bromkiem wapniowym.

Otrzymywanie (III)

$$C_{10}H_{12} + Br_2 \longrightarrow HBr + C_{10}H_{11}Br$$

W kolbie zaopatrzonej we wkraplacz, używanej w poprzedniej metodzie (otrzymywania bromowodoru), umieszczamy 640 g bezwodnej, suszonej siarczanem magnezowym (bezwodnym) lub bezwodnym siarczanem wapniowym,

tetraliny (czterohydronaftalenu) i nieco opiłków żelaza. Kolbę ogrzewamy przepuszczając w ciągu 30 min przez mieszaninę reakcyjną prąd suchego powietrza, aby usunąć ślady wody, utrudniające reakcję, po czym wkraplamy powoli suchy brom. Brom reaguje z tetraliną, przy czym wydziela się suchy bromowodór. Podgrzanie kolby ułatwia reakcję. Wytwarzany bromowodór zawiera ślady bromu, który usuwamy bądź przepuszczając gaz przez płuczkę z niewielką ilością tetraliny, bądź przez rurkę wypełnioną antracenem (który również pochłania brom). Wydajność reakcji ok. 94%.

Można też otrzymać bromowodór wkraplając brom do stopionego, podgrzanego naftalenu.

Otrzymywanie (IV)

$$KBr + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + KHSO_4$$

240 g sproszkowanego bromku potasowego i 400 ml wody chłodzimy lodem, mieszamy i powoli w temp. 75° (nie wyższej) dodajemy 180 ml stężonego kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu odsączamy wydzielony osad kwaśnego siarczanu potasowego przez lejek ze szkła porowatego.

Przesącz destylujemy z aparatu destylacyjnego ze szlifami, zbierając frakcję wrzącą w temp. 126° w 760 mmHg (122,5° w 740 mmHg) zawierającą ok. 47% HBr. Kwas ten zawiera ślady kwasu siarkowego, który usuwamy przez redestylację. Wydajność ok. 85%.

Otrzymywanie (V)

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

W kolbie umieszczamy 300 g bromu, 125 ml wody i 375 g lodu w kawałkach, po czym chłodząc kolbę zewnątrz lodem wprowadzamy do niej, pod powierzchnię bromu, silny strumień gazowego dwutlenku siarki z butli stalowej. Dwutlenek siarki wprowadzamy tak długo, aż zniknie brom, a płyn przyjmie żółtą barwę. Nie należy niepotrzebnie wprowadzać nadmiaru dwutlenku siarki, który później zanieczyszcza destylowany roztwór kwasu bromowodorowego. Otrzymany roztwór destylujemy, jak podano wyżej, w temp. 125—126° przy ciśn. 760 mmHg, nie wyżej 130.° Płyn destylujemy ponownie, z niewielką ilością bromku barowego, aby usunąć ślady kwasu siarkowego. Wydajność 575 g.

Analiza. Kwas bromowodorowy oznacza się ilościowo, miareczkując go 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n kwasu zawiera 8,092 mg HBr. Zneutralizowany bromowodór można też zmiareczkować argentometrycznie, przy czym oczywiście 1 ml 0,1n azotanu srebrowego również odpowiada 8,092 mg HBr.

Kwas bromowodorowy do analizy powinien po odparowaniu i wysuszeniu w temp. 105° pozostawiać nie więcej niż: 0,01% pozostałości, 0,02% Cl, 0,01% jodu, 0,003% SO_4 i 0,002% SO_3 oraz 0,0002% PO_4. Nie powinien zawierać metali ciężkich (powyżej 0,0005% Pb), żelaza (0,0002%), arsenu (0,0003%). Nie powinien również zawierać więcej niż 0,001% Ca.

16. Jod *(Jodum)* J_2

$M = 253{,}84$

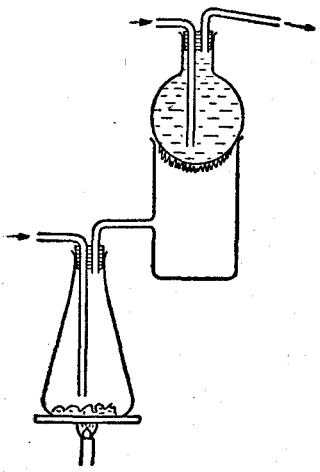
Własności. Tworzy szare, rombowe kryształy o metalicznym połysku, prawie nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w wodnych roztworach jodków i w wielu rozpuszczalnikach organicznych: alkoholach, eterach, estrach, chloroformie, benzenie, dwusiarczku węgla, kwasie octowym i czterochlorku węgla. Jod topi się w temp. 114°, wrze w temp. 183°, łatwo jednak sublimuje. Daje fioletowe pary o swoistej silnej woni. Jod nekrotyzuje tkanki zwierzęce. Gęstość jodu wynosi 4,93.

Otrzymywanie (I)

$$2NaJ + Cl_2 \longrightarrow J_2 + 2NaCl$$

100 g jodku sodowego (odpadków jodowych przerobionych na surowy jodek) rozpuszczamy w 300 ml wody i sączymy. Do roztworu tego powoli wprowadzamy chlor, aż wytrąci się wszystek jod w postaci ciemnego osadu.

Nie należy wprowadzać chloru w nadmiarze, wówczas bowiem część jodu ulega utlenieniu na kwas jodowy. Roztwór taki zadany jodkiem potasowym wytrąca jod. Jod odsączamy od roztworu przez lejek ze szkła porowatego, suszymy go po wyciśnięciu w eksykatorze nad suchym azotanem wapniowym, suchym chlorkiem wapniowym lub nad stężonym kwasem siarkowym.



Rys. 151. Sublimacja jodu

Jod można oczyścić od znajdujących się w nim soli przez destylację z parą wodną.

Suchy jod oczyszczamy przez sublimację. W tym celu mieszamy 100 g sproszkowanego jodu z 5 g sproszkowanego jodku potasowego, umieszczamy w porcelanowej parownicy ze szlifem, nakrywamy drugą taką parownicą lub płytą ze szkła, uszczelniając boki papierem i powoli ogrzewamy na łaźni piaskowej.

Można też prowadzić sublimację jodu nieco szybciej, w naczyniu pokazanym na rysunku 151. Składa się ono z dużej zlewki ze szkła o małym współczynniku rozszerzalności cieplnej (Duran, Pyrex, Rasotherm). W połowie bocznej ściany zlewki wlutowana jest szeroka rurka szklana, zgięta pod kątem prostym, zaopatrzona w szlif szklany, którym łączy się z płaską kolbą o krótkiej szyjce. W kolbie tej umieszczamy jod i podgrzewamy go na siatce małym płomieniem. Zlewkę nakrywamy od góry okrągłą kolbą chłodzoną prądem wody. Powstałe, pod wpływem ciepła, pary jodu wchodzą do zlewki. Na ścianach zlewki i kolby, chłodzonej wodą, osiadają kryształki jodu.

Do wytrącenia jodu można zamiast chloru używać tlenków azotu, otrzymanych np. przez ogrzewanie skrobi (45 g) z kwasem azotowym (270 g).

Do wyrobu jodu mogą również służyć surowe koncentraty soli zawierające jodki. Możemy więc jod otrzymywać z popiołu powstałego po spaleniu glonów morskich (np. z *Fucus vesiculosus*), z ługów pokrystalicznych saletry chilijskiej, które zawierają jodan sodowy (obok jodku). Ługi te po odparowaniu stapia się z węglem drzewnym, aby zamienić jodan w jodek, z którego otrzymuje się jod podaną metodą.

Jod otrzymujemy też z odpadków laboratoryjnych zawierających jodki i jodany. Odpadki te rozpuszczamy w wodzie, a jeśli się nie rozpuszczają, stapiamy je uprzednio z węglanem sodowym, rozpuszczamy w wodzie i sączymy. Roztwory te zadajemy na gorąco siarczanem żelazawym, aby zamienić jodany i nadjodany w jodki. Płyn sączymy i jeżeli jest kwaśny — neutralizujemy, dodajemy siarczanu miedziowego, nasycamy dwutlenkiem siarki, aby strącić wszystek jod w postaci jodku miedziawego. Płyn powinien mieć silną woń dwutlenku siarki i zadany siarczanem miedziowym nie powinien dawać osadu jodku miedziawego. Strącony żółty jodek miedziawy odsączany i przemywamy wodą. Zawiera on wszystek jod znajdujący się w odpadkach. Osad mieszamy z wodą i nadmiarem sproszkowanego żelaza i gotujemy, aż próbka osadu ogrzana z kwasem chromowym przestanie dawać fioletowe pary jodu. Przesącz zawierający jodek żelazawy przerabiamy na jod, nasycając go chlorem, jak podano wyżej. Wytrącony jod sączymy lub ekstrahujemy z roztworu na gorąco, wstrząsając roztwór z ciekłą parafiną, która rozpuszcza jod. Roztwór jodu w parafinie oddzielamy i usuwamy jod z parafiny, destylując ją w prądzie pary wodnej.

Czysty jod „do analizy" otrzymujemy przez rozpuszczenie 100 g handlowego jodu w 25 g jodku potasowego i 25 ml wody na gorąco. Roztwór sączymy i dodajemy wody w ilości $^3/_4$ obj. roztworu. Sączymy wytrącony jod, przemywamy wodą i destylujemy z parą wodną. Osad suszymy w eksykatorze nad suchym azotanem wapniowym. 20 g czystego jodu mieszamy z 1 g czystego, stężonego kwasu siarkowego i ogrzewamy słabo, tak aby nie oddestylować też śladów kwasu siarkowego, a jedynie, by wysublimował z tej mieszaniny jod.

Jod do celów analitycznych otrzymuje się też z roztworu jodku potasowego (30 g) i jodanu potasowego (30 g) w wodzie (500 ml). Roztwór sączy się i zakwasza 50%-owym kwasem siarkowym tak długo, jak długo wytrąca się jod. Jod sączymy, przemywamy, suszymy nad kwasem siarkowym w eksykatorze i sublimujemy z tlenkiem baru.

10 g sproszkowanego jodku potasowego zmieszanego z 15—20 g sproszkowanego dwuchromianu potasowego ogrzewamy w małej retorcie, sublimując czysty jod do odbieralnika chłodzonego wodą. Wydajność prawie teoretyczna.

Ślady jodocyjanu z jodu usuwa się w następujący sposób: miesza się i rozciera jod z niewielką ilością sproszkowanego żelaza, węglanu potasowego i wody, po czym destyluje się jod z parą wodną.

Otrzymywanie (II)

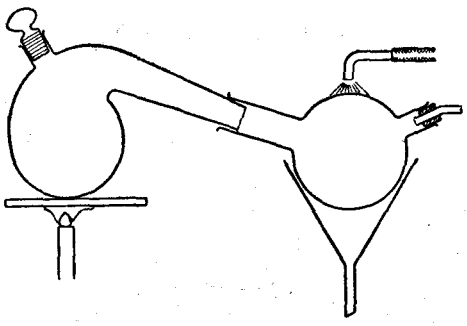
$$2NaJ + 2NaNO_2 + 4H_2SO_4 \longrightarrow J_2 + 4NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$$

Roztwór 150 g jodku sodowego w 500 ml wody zakwaszamy 130 g stężonego kwasu siarkowego, chłodzimy, mieszamy i powoli dodajemy stężonego roztworu azotynu sodowego dopóty, dopóki wytrąca się jod. Roztwór powinien zawsze reagować kwaśno na papierek Kongo. Wydzielony jod sączymy, przemywamy i oczyszczamy.

Otrzymywanie (III)

$$MnO_2 + 2NaJ + 3H_2SO_4 \longrightarrow J_2 + MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O$$

W retorcie szklanej, połączonej z odbieralnikiem chłodzonym wodą, umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 103 g jodku sodowego i 50 g braunsztynu i chłodząc retortę wodą powoli dodajemy przez tubus 100 g kwasu siarkowego. Retortę ostrożnie ogrzewamy na łaźni piaskowej i sublimujemy jod do odbieralnika; otrzymany jod oczyszczamy przez sublimację z jodkiem sodowym. Metodą tą można otrzymać jod z innych jodków, również z jodku miedziawego otrzymanego z odpadków zawierających jod.



Rys. 152. Destylacja jodu

Zawsze należy sprawdzić, czy pozostałość w retorcie nie zawiera jeszcze jodu. Próbka pozostałości zmieszana ze szczyptą braunsztynu i ogrzana z kwasem siarkowym nie powinna dawać fioletowych par jodu.

W razie obecności jodu pozostałość z retorty mieszamy ponownie z braunsztynem i destylujemy po zadaniu kwasem siarkowym.

Analiza. Jod oznaczamy jodometrycznie, rozpuszczając próbkę w wodnym roztworze jodku potasowego i miareczkując ją 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml roztworu 0,1n odpowiada 12,692 mg jodu.

Jod używany do analizy odparowany na łaźni wodnej powinien dawać najwyżej 0,01% pozostałości wysuszonej w temp. 105° i nie powinien zawierać więcej chloru niż 0,005%. Aby sprawdzić jod na obecność chloru, wstrząsamy 3 g sproszkowanego jodu w 15 ml wody przez 30 min. Sączymy przez lejek ze szkła porowatego. Przesącz odbarwiamy kwasem siarkawym, dodajemy 3 ml amoniaku (d=0,96) i 3 ml 0,1n azotanu srebrowego, sączymy i zadajemy 6 ml kwasu azotowego. Powinno powstawać takie zmętnienie, jakie wywołuje w opisanych warunkach ilość kwasu solnego odpowiadająca 0,005% Cl w 100 g jodu.

17. Jodowodór *(Hydrogenium jodatum)* HJ

$M = 127{,}93$

Własności. Bezbarwny gaz, o swoistej ostrej woni, silnie drażniący tkanki zwierzęce. Gaz ten skrapla się w temp. −35,38° i zestala w temp. −50,8°. 1 ml gazowego HJ waży 5,66 mg; 1 ml HJ ciekłego waży 2,85 g. Jodowodór rozkłada się na pierwiastki w temp. 180°. Jodowodór bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, dając kwas jodowodorowy (*Acidum hydrojodicum*). Rozpuszcza się też w rozpuszczalnikach organicznych: alkoholach, eterach, kwasie octowym. Z wodą tworzy hydraty. Z 1 cząsteczką wody tworzy hydrat $HJ \cdot H_2O$ o gęstości 1,7, temp. wrz. 127° w 760 mmHg; tworzy też hydraty: $HJ \cdot 2H_2O$ o temp. topn. −43°, $HJ \cdot 3H_2O$ o temp. topn. −48° i $HJ \cdot 4H_2O$ o temp. topn. −36,5°.

Gęstość (*G*) wodnych roztworów jodowodoru w temp. 15°

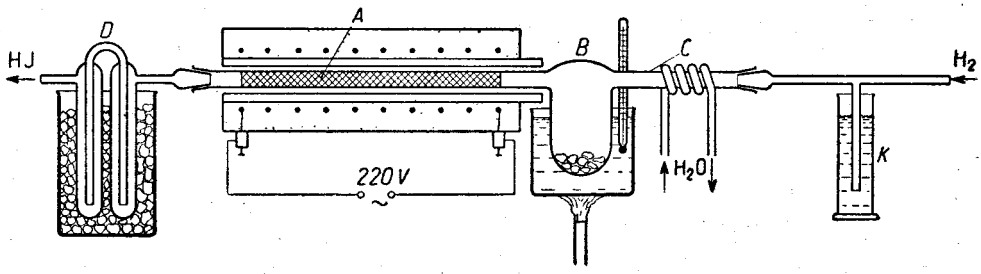
% HJ	*G*	% HJ	*G*	% HJ	*G*	% HJ	*G*
1	1,008	16	1,127	31	1,283	46	1,491
2	1,015	17	1,137	32	1,295	47	1,508
3	1,022	18	1,146	33	1,307	48	1,525
4	1,029	19	1,155	34	1,320	49	1,543
5	1,037	20	1,165	35	1,333	50	1,561
6	1,045	21	1,175	36	1,346	51	1,579
7	1,053	22	1,185	37	1,359	52	1,597
8	1,061	23	1,195	38	1,372	53	1,615
9	1,069	24	1,205	39	1,386	54	1,634
10	1,077	25	1,216	40	1,400	55	1,654
11	1,085	26	1,227	41	1,414	56	1,674
12	1,093	27	1,238	42	1,429	57	1,694
13	1,102	28	1,249	43	1,444	58	1,713
14	1,110	29	1,260	44	1,459		
15	1,118	30	1,271	45	1,475		

Ciężary 1 ml (*w*) wodnych roztworów jodowodoru w temp. 15°

% HJ	*w*	% HJ	*w*	% HJ	*w*
0	1,000	20	1,187	40	1,438
5	1,045	25	1,239	45	1,533
10	1,091	30	1,296	50	1,650
15	1,138	35	1,361	52	1,700

$$H_2 + J_2 \longrightarrow 2HJ$$

Do otrzymywania jodowodoru metodą katalityczną używamy aparatu przedstawionego na rysunku 153. Aparat składa się z długiej rury *A*, ze szkła trudno topliwego (Pyrex, Duran, Supremax), bańki szklanej *B*, o średnicy 70 mm i wysokości 100 mm, i krótkiej rury *C*, o długości 20 cm i średnicy 20 mm, chłodzonej zewnątrz wodą, przepływającą przez nawiniętą na rurę ołowianą wężownicę. Rura *A*, długości 1 m, średnicy wewnętrznej 20 mm, zaopatrzona jest na obu końcach w szlify uszczelnione syropowatym kwasem fosforowym. W rurze *A* w odległości 20 cm od końca i 5 cm od bańki *B* znajduje się warstwa azbestu platynowanego (2%). Rura owinięta w bibułę



Rys. 153. Aparat do otrzymywania jodowodoru

azbestową włożona jest w pochewkę z rury mosiężnej lub żelaznej, umocowanej na statywie, i jest ogrzewana bądź elektrycznie, bądź palnikami gazowymi. Bańka *B*, zawierająca jod, znajduje się w łaźni olejowej zaopatrzonej w termometr. Do bańki *B* wsypujemy 100 g suchego jodu. Aparat jest nachylony nieco w kierunku od rury *C* do *A*, aby kondensujący się jod ściekał z rury *C* do bańki *B*. Rura *C* jest chłodzona wodą, aby jod nie sublimował do rurki doprowadzającej wodór do aparatu. Ujście rury *A* łączymy szlifem z naczyniem *D*, służącym do chwytania śladów jodu porywanych z aparatu, chłodzonym lodem z solą. Z naczynia tego jodowodór, zawierający wodór, jest odprowadzany do kolb z rozpuszczalnikami, chłodzonych lodem, w których jest absorbowany. Aparat napełniamy najpierw suchym azotem, potem przepuszczamy powoli strumień suchego wodoru wolnego od tlenu. Używamy wodoru elektrolitycznego, z którego usuwamy ślady tlenu przepuszczając gaz przez płuczkę z płynem Fiesera i który następnie suszymy w płuczce z kwasem siarkowym, zawierającym nieco siarczanu srebrowego. W obwód przewodów doprowadzających wodór jest włączony rtęciowy wentyl bezpieczeństwa *K*, przez który uchodzi wodór w razie zatkania rury.

W powolnym strumieniu wodoru nagrzewamy do ciemnej czerwieni odcinek rury zawierający katalizator, a następnie podgrzewamy bańkę z jodem w łaźni olejowej do temp. 160°. Powstają fioletowe pary jodu, które z wodo-

rem przenikają do rozżarzonego katalizatora i, reagując ze sobą, tworzą jodowodór. Strumień wodoru regulujemy tak, aby gaz wychodzący z katalizatora nie miał barwy słabo fiołkowej. Wodór zawsze musi być w nadmiarze. Część jodu kondensuje się w rurze *C*, skąd, co pewien przeciąg czasu, odpędzamy go podgrzewając rurę delikatnie palnikiem. Dopływ wodoru zwykle regulujemy tak, aby w ciągu 3 godz 100 g jodu całkowicie przeszło w jodowodór. Jodowodór wydzielający się z rury możemy skroplić wprowadzając go do naczynia chłodzonego skroplonym powietrzem. W ten sposób możemy oddzielić jodowodór od wodoru. Ostrożnie ogrzewając naczynie ze skroplonym jodowodorem możemy go z powrotem przeprowadzić w stan gazowy. Wydajność jodowodoru z jodu w tym aparacie wynosi 78—80%. Po reakcji aparat chłodzi się w strumieniu wodoru. Przedostanie się powietrza do aparatu w czasie reakcji powoduje wybuch.

Platynowany azbest do reakcji otrzymujemy przez namoczenie 3 g czystego włóknistego azbestu w 7 ml 10%-owego kwasu chloroplatynowego, odparowanie do sucha na łaźni wodnej i prażenie w tyglu do ciemnego żaru.

Zamiast rur z katalizatorem używane są trudno topliwe rury szklane lub, lepiej, kwarcowe mające kapilarne zwężenia, silnie nagrzewane palnikami gazowymi, w których odbywa się łączenie jodu z wodorem na jodowodór. Aparaty te mają małą przelotowość.

Otrzymywanie (II)

W kolbce destylacyjnej zaopatrzonej we wkraplacz umieszczamy 100—200 g pięciotlenku fosforu i wkraplamy powoli 100—200 g kwasu jodowodorowego ($d = 1{,}99$) nasyconego jodowodorem w temp. 0°. W wyniku reakcji otrzymujemy równy strumień gazowy jodowodoru.

Otrzymywanie (III)

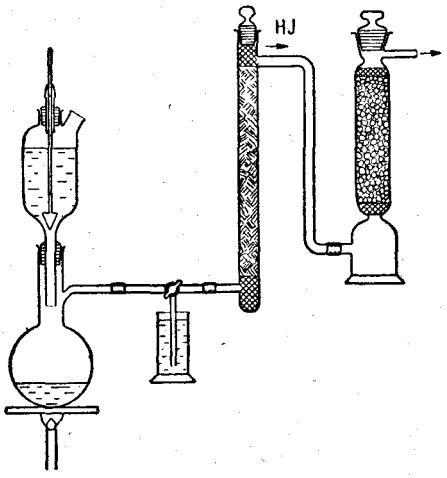
$$P + 5J + 4H_2O \longrightarrow 5HJ + H_3PO_4$$

W kolbie destylacyjnej z wkraplaczem umieszczamy 200 g jodu zwilżonego 20 ml wody. Do wkraplacza, zamykanego nie kurkiem, lecz szklanym prętem doszlifowanym do ujścia, wlewamy zawiesinę 10 g czerwonego fosforu w 20 ml wody i wkraplamy ją powoli do jodu. Tworzy się jodowodór, który uwalniamy od resztek porwanego jodu przepuszczając jodowodór przez rurkę absorpcyjną wypełnioną kawałkami szkła z wilgotnym czerwonym fosforem. Gaz możemy osuszyć w wieży z suchym azotanem wapniowym. Jod osiadający na ściankach kolby z powrotem strącamy na dno kolbki, podgrzewając jej ściany palnikiem. W wyniku reakcji otrzymujemy ok. 149 g gazowego jodowodoru. Po skończonej reakcji można jeszcze oddestylować z kolby 8 g roztworu kwasu jodowodorowego. Jodowodór silnie dymi na powietrzu.

Zbyt szybkie dodawanie zawiesiny fosforu do jodu może spowodować wybuch.

Otrzymywanie (IV)

W kolbie umieszczamy mieszaninę 300 g sproszkowanego jodu i 300 g wody, wstrząsamy i powoli dodajemy porcjami 15 g czerwonego fosforu. Po rozpuszczeniu się fosforu dodajemy powoli jeszcze 10—12 g fosforu, wstrząsamy, dodajemy 100 ml wody i gotujemy pod chłodnicą zwrotną (ze szlifem szklanym) przez $^1/_2$ godz, aż zniknie brunatna barwa jodu. Po ochłodzeniu sączymy otrzymany kwas jodowodorowy i destylujemy go w temp. 126—127° pod ciśnieniem normalnym, najlepiej w strumieniu dwutlenku węgla. Destylat składa się z kwasu jodowodorowego o gęstości 1,7, wrzącego w temp. 127°. Aby otrzymać kwas bardziej stężony, o gęstości 1,99, nasycamy destylat gazowym jodowodorem, chłodząc go lodem w temp. 0°. Kwas ten przechowujemy w brunatnej flaszce z doszlifowanym korkiem, utlenia się bowiem od tlenu powietrza, żółknie i brunatnieje. Dodatek niewielkiej ilości opiłków miedzianych przeciwdziała brunatnieniu (utlenieniu). Również dodatek kwasu podfosforawego hamuje tworzenie się jodu w kwasie jodowodorowym.



Rys. 154. Otrzymywanie jodowodoru

Otrzymywanie (V)

$$J_2 + H_2S \longrightarrow 2HJ + S$$

Do kolby wlewamy 600 ml destylowanej wody nasyconej siarkowodorem. Następnie, mieszając, małymi porcjami gramowymi dodajemy do wody jodu, nasycając ją siarkowodorem. Następną porcję jodu dodajemy wtedy, gdy poprzednia rozpuściła się, a płyn zupełnie się odbarwił. W płynie tworzy się mleczna zawiesina i osad siarki. W sumie dodajemy ok. 480 g jodu. Następnie przez płyn przepuszczamy silny strumień dwutlenku węgla, aż zniknie woń siarkowodoru, roztwór zagotowujemy i odsączamy od siarki, po czym destylujemy go w aparacie ze szlifami.

Otrzymujemy kwas jodowodorowy o stałej temperaturze wrzenia 127°, gęstości 1,7 i zawartości ok. 57% jodowodoru.

Kwas ten można również otrzymać w inny sposób. Do kolbki, zaopatrzonej

w mieszadło mechaniczne i rurkę doprowadzającą prawie do dna kolby siarkowodór, wlewamy 300 g wody, dodajemy 240 g jodu, silnie mieszamy i wprowadzamy szybki strumień siarkowodoru. Mieszaninę zagotowujemy, odsączamy siarkę i gotujemy roztwór pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż zniknie woń siarkowodoru; przesączamy i destylujemy w aparacie ze szlifami szklanymi. Otrzymujemy 220—240 g kwasu jodowodorowego o gęstości 1,7. Aby uniknąć żółknięcia roztworu, najlepiej destylować go w strumieniu wodoru lub dwutlenku węgla.

Analiza. Kwas jodowodorowy można miareczkować 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n roztworu odpowiada 12,793 mg HJ. Kwas jodowodorowy „do analizy" może zawierać do 0,04% pozostałości po odparowaniu i wysuszeniu w 105° i 0,01% pozostałości po prażeniu. Nie powinien zawierać więcej niż: 3 mg% SO_4, 1 mg% PO_4, 0,01% Cl i Br, 1 mg% metali ciężkich i do 0,2 mg% żelaza.

18. Chlorek jodu *(Jodum chloratum)* JCl

$M = 162{,}38$

Własności. Tworzy brunatnoczerwone kryształy rozpuszczalne w eterze, etanolu, dwusiarczku węgla i kwasie solnym, rozkładające się pod wpływem wody. Istnieje w dwóch odmianach krystalicznych: odmiana α topi się w temp. 27,2° i ma gęstość 3,1822; odmiana β topi się w temp. 13,92° i ma gęstość 3,24. Obie odmiany wrą w temp. 97,4°. Substancja ta działa silnie parząco na tkanki zwierzęce.

Otrzymywanie (I)

$$J_2 + Cl_2 \longrightarrow 2JCl$$

60 g suchego, sproszkowanego jodu umieszczamy w kolbce destylacyjnej i wprowadzamy do niego, wstrząsając co pewien czas, suchy chlor, aż powstanie brunatna ciecz, którą destylujemy w aparacie ze szlifami szklanymi, w powolnym strumieniu suchego chloru w temp. 100—102°. Otrzymujemy 66—70 g tego związku.

Otrzymywanie (II)

Do naczynia chłodzonego roztworem stałego dwutlenku węgla w eterze wlewamy z butli stalowej ok. 300 ml ciekłego chloru i dodajemy obliczoną ilość suchego jodu, wynoszącą połowę równoważnika chloru. Gdy ciecz w kolbie z chlorem skrzepnie na krystaliczną masę, kolbę wyjmujemy z mieszaniny chłodzącej. Po ulotnieniu się nadmiaru chloru kolbę zatykamy korkiem szklanym i odstawiamy na dwa dni w temperaturze pokojowej.

Otrzymaną ciecz chłodzimy w mieszaninie lodu z solą i, gdy 80% mieszaniny skrzepnie, szybko odsączamy wydzielone kryształy przez lejek ze szkła porowatego.

Analiza. 1—2 ml chlorku jodu mieszamy z 25 ml stężonego kwasu solnego i 25 ml wody, po czym dodajemy 5 ml chloroformu. Nadmiar jodu w preparacie miareczkujemy 5%-owym jodanem potasowym, aż chloroform odbarwi się (1 ml roztworu jodanu odpowiada 0,1188 g J). Nadmiar chloru miareczkujemy 5%-owym jodkiem potasowym do fioletowego zabarwienia (1 ml roztworu KJ odpowiada 0,0766 g Cl), chlorek jodu miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi (1 ml roztworu $Na_2S_2O_3$ odpowiada 0,00812 g JCl).

19. Trójchlorek jodu *(Jodum trichloratum)* JCl_3

$M = 233{,}29$

Własności. Żółtobrunatne kryształy, rozpuszczalne w kwasie octowym, benzenie, eterze, etanolu i czterochlorku węgla. Rozpuszczają się też w wodzie z częściowym rozkładem. Związek ten rozkłada się w temp. 47—62°, wrze w temp. 77° z rozkładem, topi się w temp. 101° pod ciśn. 16 atm. Gęstość związku 3,117.

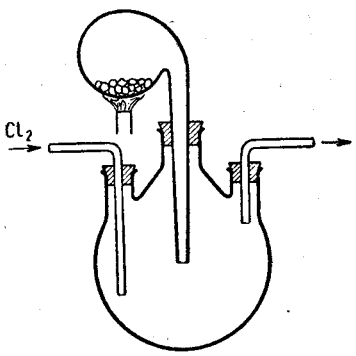
Otrzymywanie (I)

$$J_2 + 3Cl_2 \longrightarrow 2JCl_3$$

Do kolby chłodzonej roztworem stałego dwutlenku węgla w acetonie lub eterze nalewamy ciekłego chloru i, mieszając, dodajemy do niego porcjami suchego sproszkowanego jodu. Po każdej porcji jodu strąca się osad trójchlorku jodu. Jod dodajemy tak długo, aż ciecz zamieni się w papkowatą masę ciekłego chloru i wytrąconego trójchlorku jodu. Kolbę wyjmujemy z mieszaniny oziębiającej. W temperaturze pokojowej nadmiar chloru ulatnia się i pozostaje trójchlorek jodu.

Otrzymywanie (II)

Szyjkę retorty wprowadzamy do środkowej szyjki kolby o trzech szyjkach. W retorcie znajduje się 25 g suchego jodu. Retortę uszczelniamy w kolbie azbestem i szkłem wodnym. Do drugiej szyjki kolby rurką szklaną doprowadzamy suchy chlor. Trzecia szyjka zamknięta jest korkiem z rurką szklaną służącą do odprowadzania nadmiaru chloru.



Rys. 155. Otrzymywanie trójchlorku jodu

Aparat napełniamy suchym chlorem i powoli podgrzewamy retortę, aby pary jodu wysublimowały do kolby napełnionej chlorem, w której tworzy się trójchlorek jodu, osiadający na ściankach. Podczas reakcji kolbę chłodzimy strumieniem zimnej wody. Po reakcji usuwamy chlor strumieniem suchego dwutlenku węgla i zbieramy z kolby 30-40 g trójchlorku jodu.

Otrzymywanie (III)

55 g sproszkowanego jodu mieszamy z 400 ml wody i nasycamy chlorem do rozpuszczenia jodu. Nadmiar chloru z cieczy usuwamy strumieniem dwutlenku węgla lub powietrza. Otrzymujemy roztwór wodny zawierający ok. 20% trójchlorku jodu.

20. Kwas jodowy *(Acidum jodicum)* HJO_3

$M = 175{,}93$

Własności. Bezbarwne rombowe kryształy, nierozpuszczalne w bezwodnym etanolu, eterze i chloroformie, słabo rozpuszczalne w kwasie azotowym, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie i 87%-owym etanolu. Kwas jodowy topi się w temp. 110°; ma gęstość 4,629.

Gęstość (G) wodnych roztworów kwasu jodowego w temp. 18°

%	G	%	G	%	G	%	G
1	1,0071	12	1,1100	24	1,2450	47,4	1,6315
2	1,0157	14	1,1306	26	1,2700	52,7	1,7356
4	1,0334	16	1,1519	28	1,2956	58,0	1,8689
6	1,0517	18	1,1740	30	1,3218	63,2	1,9954
8	1,0706	20	1,1969	35	1,3900	68,5	2,1209
10	1,0900	22	1,2206	40	1,4640		

Otrzymywanie (I)

$$6J + 10HNO_3 \longrightarrow 6HJO_3 + 10NO + 2H_2O$$

Do kolby z chłodnicą zwrotną ze szlifem szklanym wlewamy 100 g dymiącego kwasu azotowego i, powoli, przez chłodnicę, małymi porcjami dodajemy w ciągu 10 min 22 g sproszkowanego jodu podgrzewając płyn w temp. 70°. Ogrzewamy 45 min w temp. 85° i 1 godz w temp. 100°, aż jod zniknie zupełnie i przestaną się wydzielać brunatne tlenki azotu. Płyn chłodzimy, dodajemy do niego 200 ml wody, podgrzewamy do rozpuszczenia osadu i sączymy. Przesącz zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu krystalizuje ok. 28 g kwasu jodowego, który odsączamy. Kwas jodowy można krystalizować z 20%-owego kwasu azotowego. Suszy się go w próżni nad kwasem siarkowym.

Analiza. Kwas jodowy ilościowo oznacza się jodometrycznie. 0,1 g kwasu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 2 g jodku potasowego i 5 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}110$), po czym miareczkuje 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n roztworu odpowiada 2,9321 mg HJO_3.

Kwas jodowy do analizy nie powinien zawierać więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych, 10 mg% prażonej suchej pozostałości, 10 mg% SO_4, 10 mg% (Cl+Br) i 1 mg% żelaza oraz ołowiu.

21. Pięciotlenek jodu *(Jodum pentaoxydatum)* J_2O_5

$M = 333{,}84$

Własności. Bezbarwne kryształy, nierozpuszczalne w etanolu, eterze, węglowodorach, chloroformie i dwusiarczku węgla. Rozpuszczają się w wodzie i rozcieńczonym alkoholu na kwas jodowy. Topią się w temp. 300° i rozkładają z wydzieleniem jodu. Gęstość 4,799.

Otrzymywanie (I)

$$2HJO_3 \longrightarrow J_2O_5 + H_2O$$

Pozostałość po utlenieniu jodu kwasem azotowym lub krystaliczny kwas jodowy ogrzewamy w kolbie w łaźni olejowej w temp. 200—240° (170—180° wewnątrz kolbki), aż przestanie się wydzielać para wodna.

Analiza. Pięciotlenek jodu oznacza się jodometrycznie tak, jak kwas jodowy, rozpuszczając go w wodzie. 1 ml 0,1 n tiosiarczanu sodowego odpowiada 2,782 mg J_2O_5.

Pięciotlenek jodu do analizy powinien zawierać nie więcej niż: 10 mg% części nierozpuszczalnych, 20 mg% pozostałości po wyprażeniu, 20 mg% (Cl + Br), 20 mg% SO_4, 2 mg% Pb i 2 mg% Fe.

22. Kwas nadjodowy *(Acidum perjodicum)* HJO_4

$M = 191{,}93$

Własności. Bezbarwne kryształy, rozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, np. etanolu i eterze. Z wody krystalizuje z dwoma cząsteczkami wody $HJO_4 \cdot 2H_2O$, w postaci silnie higroskopijnych kryształów. Kryształy te ogrzane do temp. 130—140° rozkładają się z częściowym tworzeniem pięciotlenku jodu.

Otrzymywanie (I)

$$2Na_3H_2JO_6 + 3Ba(NO_3)_2 \longrightarrow Ba_3H_4(JO_6)_2 + 6NaNO_3$$

$$Ba_3H_4(JO_6)_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 2H_5JO_6 + 3Ba(NO_3)_2$$

Przygotowujemy zawiesinę 225 g nadjodanu sodowego w 1 l wrzącej wody zawierającej 10 ml stężonego kwasu azotowego. Do płynu tego dodajemy

roztwór 325 g azotanu barowego w gorącej wodzie i silnie mieszając gotujemy 2 godz; neutralizujemy wodorotlenkiem barowym i chłodzimy. Wykrystalizowuje nadjodan barowy, który przemywamy przez dekantację wodą i odsączamy. Sól nie powinna dawać reakcji w płomieniu na sód. 100 g otrzymanej soli barowej zwilżamy 75 ml wody i zadajemy 200 ml bezbarwnego, nie zawierającego tlenków azotu kwasu azotowego ($d = 1{,}42$).

Płyn mieszamy mechanicznie 1 godz ogrzewając w temp. 60—70°, po czym chłodzimy do temp. 30—40° i odsączamy wydzielony azotan barowy przez lejek ze szkła porowatego, wymywamy stężonym kwasem azotowym tak długo, aż przestanie wykazywać obecność nadjodanów. Przesącze zagęszczamy w próżni w temp. 60—70°. Jeśli płyn mętnieje, odsączamy ślady azotanu barowego, przemywając osad kwasem azotowym. Przesącz zagęszczamy, aż zacznie krystalizować kwas nadjodowy. Po ochłodzeniu płynu odstawiamy go na przeciąg doby do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączamy przez lejek ze szkła porowatego. Przesącz zagęszczamy i odsączamy nową porcję kryształów. Kryształy suszymy w temp. 50° w próżni. Otrzymujemy w sumie 46—51 g tego kwasu.

Analiza. Roztwór kwasu nadjodowego zneutralizowany wodorotlenkiem sodowym daje z azotanem srebrowym czarny osad nadjodanu srebrowego.

Kwas nadjodowy, zadany wodorotlenkiem sodowym do słabo kwaśnej reakcji, nasycamy dwutlenkiem siarki tak długo, aż próbka z azotanem srebra da żółty osad jodku srebrowego. Płyn gotujemy w celu usunięcia dwutlenku siarki, zakwaszamy kwasem azotowym i oznaczamy jod metodą Volharda. 1 ml 0,1n azotanu srebrowego odpowiada 19,193 mg HJO_4.

Gęstość (G) wodnych roztworów kwasu nadjodowego w temp. 17°

%	G	%	G	%	G	%	G
1	1,0076	8	1,0737	16	1,1623	26	1,2931
2	1,0165	10	1,0944	18	1,1865	28	1,3230
4	1,0349	12	1,1161	20	1,2116	30	1,3545
6	1,0539	14	1,1388	24	1,2647	32	1,3875

23. Siarka *(Sulfur)* S_8

$M = 256{,}48$

Własności. Siarka istnieje w trzech odmianach alotropowych. Trwała postać — siarka rombowa — stanowi żółte kryształy o gęstości 2,07, rozpuszczalne w dwusiarczku węgla i toluenie, słabo rozpuszczalne w etanolu, nierozpuszczalne w wodzie. Siarka topi się w temp. 112,8°, wrze w temp. 444,6°.

Otrzymywanie (I)

Siarkę otrzymuje się z siarki rodzimej przez destylację w retortach porcelanowych. Jeśli pary siarki są szybko chłodzone, w odbieralniku opadają subtelne jak śnieg kryształy siarki, zwane kwiatem siarczanym (*Flos sulfuris*). W laboratorium łatwo otrzymujemy siarkę przez destylowanie par siarki, ogrzewanej w małej retorcie, do dużego balonu tubusowego.

Siarka handlowa zawiera zwykle nieco kwasu siarkowego i związki arsenu. Aby oczyścić kwiat siarczany, przesiewamy go najpierw przez sito. Mieszamy 1000 g sublimowanej siarki z 700 ml wody i 100 ml amoniaku ($d = 0{,}9$). Zawiesinę mieszamy mechanicznie lub wstrząsamy przez parę godzin z przerwami, odstawiamy na dobę, odsączamy siarkę, wymywamy ją wodą i suszymy w temp. 30°. Z proszku tego możemy otrzymać zupełnie czystą siarkę przez krystalizację z dwusiarczku węgla.

Do celów leczniczych używany jest jeszcze bardziej subtelny proszek siarki — siarka osadzona (*Sulfur praecipitatum*).

Otrzymujemy ją przez gotowanie w ciągu godziny w kolbie z chłodnicą zwrotną mieszaniny 150 g sproszkowanej siarki z 250 ml wody i 125 g wapna palonego zlasowanego 750 ml wody. Powstaje żółty płyn wielosiarczków wapniowych, który sączymy na gorąco, a osad parokrotnie wygotowujemy wodą i sączymy, aby otrzymać w sumie 6000 ml przesączu, który odstawiamy na przeciąg doby i odsączamy od osadu. Przesącz w kolbie zaopatrzonej w szybkie mieszadło elektryczne umieszczamy pod wyciągiem i powoli do mieszanego przesączu dolewamy roztwór 330 g stężonego kwasu solnego w 660 ml wody, aby powstał alkaliczny płyn słomkowej barwy i białawy osad siarki osadzonej, który przemywamy przez dekantację, sączymy, przemywamy i suszymy. Podczas dodawania kwasu solnego z płynu wydziela się siarkowodór (trujący!).

Analiza. Czysta siarka powinna się zupełnie rozpuszczać w gotującym 15%-owym roztworze wodorotlenku potasowego. Nie powinna czerwienić wilgotnego niebieskiego papierka lakmusowego. 1 g siarki wstrząsamy z 20 ml amoniaku, ogrzewamy do temp. 40° w ciągu 1 godz i osad odsączamy. Przesącz po zakwaszeniu kwasem solnym nie powinien dawać żółtego osadu lub zmętnienia, wskazującego na obecność arsenu. Po wyprażeniu siarka nie powinna dawać więcej niż 0,5—1% pozostałości. Siarka wstrząsana z wodą w temp. 40° powinna dawać przesącz nie barwiący się brunatno od octanu ołowiawego (H_2S), lecz dający najwyżej słabą opalizację z azotanem srebrowym (Cl).

24. Siarkowodór *(Hydrogenium sulfuratum)* H_2S

$M = 34{,}08$

Własności. Bezbarwny, silnie trujący gaz, o woni zepsutych jajek, palny, rozpuszczalny w wodzie (w temp. 0° w 100 ml wody rozpuszcza się 437 ml H_2S), etanolu (w temp. 20° w 100 ml C_2H_5OH rozpuszcza się 9,54 ml H_2S),

benzenie, dwusiarczku węgla i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych. Gaz ten skrapla się w temp. —61,8° na ciecz o gęstości 0,96 i zestala w temp. -82,9°. 1 ml H_2S w temp. 0° pod ciśn. 760 mmHg waży 1,539 mg.

Otrzymywanie (I)

$$FeS + 2HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$$

W środkowej kuli aparatu Kippa umieszczamy kawałki topionego siarczku żelazawego. Pozostałe kule aparatu wypełniamy mieszaniną równych objętości stężonego kwasu solnego i wody lub 20%-owym kwasem siarkowym. Przy zetknięciu się kwasu z siarczkiem tworzy się siarkowodór, często zanieczyszczony nieco arsenowodorem. Wydzielany siarkowodór przemywamy w płuczce niewielką ilością wody, suszymy w wieży z chlorkiem wapniowym i przepuszczamy przez rurkę U wypełnioną suchym jodem, który pochłania arsenowodór. Możemy też z siarkowodoru usunąć zanieczyszczenia przemywając go niewielką ilością nasyconego wodnego roztworu wodorotlenku barowego.

Otrzymany siarkowodór można zestalić wprowadzając go do naczynia umieszczonego w skroplonym powietrzu; aby skroplić siarkowodór, wystarczy ochłodzić go roztworem stałego dwutlenku węgla w eterze.

Zamiast handlowego siarczku żelazawego, otrzymanego przez stapianie pirytu, można użyć siarczku powstałego przez stapianie 3 cz. wag. opiłków żelaznych z 2 cz. sproszkowanej siarki. Siarkowodór nie zawiera wówczas arsenowodoru, lecz nieco wodoru (z żelaza, które nie przereagowało z siarką), nie przeszkadzającego w reakcjach.

Otrzymywanie (II)

$$CaS + 2HCl \longrightarrow H_2S + CaCl_2$$

W aparacie Kippa umieszczamy kostki zrobione z mieszaniny 4 cz. wag. siarczku wapniowego (lub siarczku barowego) i 1 cz. gipsu. Mieszaninę tych substancji zadajemy niewielką ilością wody, aby otrzymać gęstą papkę. Po stwardnieniu gipsu masę łamiemy na kostki. Na kostki te działamy rozcieńczonym (1 : 1) kwasem solnym.

Otrzymywanie (III)

$$Na_2S + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + 2NaHSO_4$$

W kolbie ssawkowej umieszczamy ok. 300 g surowego topionego siarczku sodowego w kawałkach wielkości grochu. Kolbę zatykamy korkiem z wkraplaczem, z którego na siarczek sodowy powoli wkraplamy ok. 2000 ml 20%-owego roztworu kwasu siarkowego. Siarkowodór wydziela się w miarę wkraplania

kwasu. Gaz jest zanieczyszczony dwutlenkiem węgla; może też zawierać inne zanieczyszczenia. Przemywamy go niewielką ilością wody, roztworem wodorotlenku barowego i suszymy.

Otrzymywanie (IV)

$$CaS + MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2S + CaCl_2 + Mg(OH)_2$$

Do kolby umieszczonej w łaźni wodnej zaopatrzonej w termometr wsypujemy 100 g sproszkowanego siarczku wapniowego i dodajemy 1000 ml nasyconego wodnego roztworu chlorku magnezowego. Kolbę zatykamy korkiem z rurką do odprowadzania gazu i powoli podgrzewamy łaźnię wodną do temp. 60°. Wydziela się siarkowodór, który przepuszczamy przez 2 płuczki: pierwszą — z niewielką ilością wody, drugą — z nasyconym wodnym roztworem wodorotlenku barowego, chłodząc drugą płuczkę lodem z solą. Następnie suszymy H_2S w wieży z chlorkiem wapnia, a resztę wilgoci usuwamy przepuszczając gaz przez rurkę U wypełnioną pięciotlenkiem fosforu osadzonym na pumeksie. Gaz po oziębieniu w rurce U, chłodzonej stałym dwutlenkiem węgla, można skroplić w naczyniu chłodzonym roztworem stałego dwutlenku węgla w eterze. Zwykle otrzymujemy do 40 g ciekłego siarkowodoru.

Otrzymywanie (V)

$$Sb_2S_3 + 6HCl \longrightarrow 3H_2S + 2SbCl_3$$

Do kolbki destylacyjnej zawierającej 100 g sproszkowanego czystego antymonitu wlewamy 500 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewamy. Wydziela się siarkowodór, który płuczemy wodą oraz suszymy, jak podano wyżej. Płyn z kolby po odsączeniu używamy do otrzymywania trójchlorku antymonu.

Otrzymywanie (VI)

W kolbce destylacyjnej umieszczamy mieszaninę 300 g sproszkowanej siarki i 100 g rozdrobnionej parafiny (lub 100 g łoju) i ogrzewamy. Wydziela się czysty siarkowodór, który przemywamy, po czym suszymy chlorkiem wapniowym.

Otrzymywanie (VII)

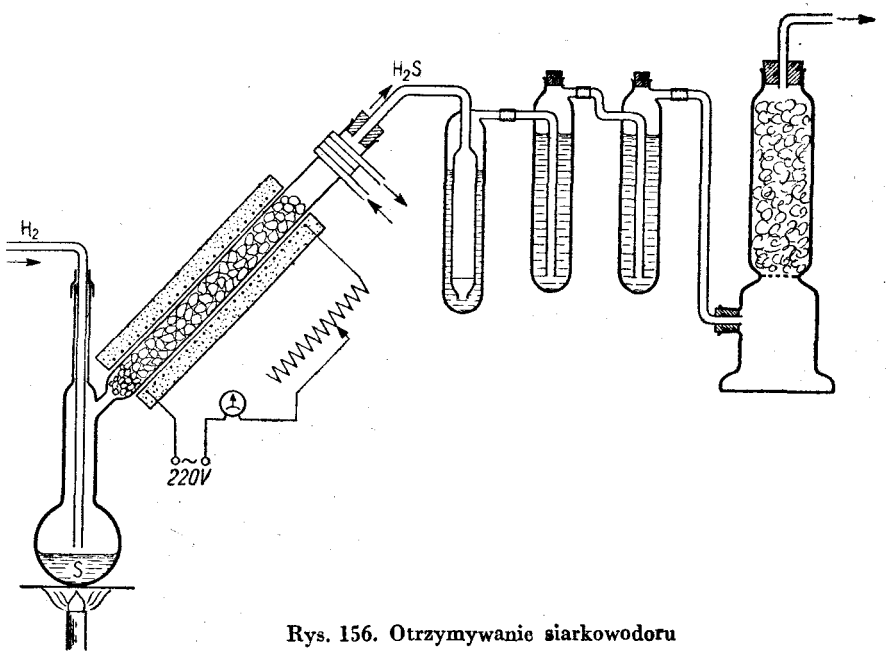
$$8H_2 + S_8 \longrightarrow 8H_2S$$

Do otrzymywania siarkowodoru metodą katalityczną służy aparat pokazany na rysunku 156. Składa się on z kolby z trudno topliwego szkła, zaopatrzonej w rurę boczną o długości 150 cm i średnicy 2,5 cm. Rura ta jest ogrzewana za pomocą prądu elektrycznego w temp. 600°; górna część rury jest chłodzona wodą przepływającą przez nawiniętą na rurze rurkę ołowianą. W rurze tej umieszczamy katalizator — granulki pumeksu wielkości grochu. Pumeks uprzednio wygotowujemy z kwasem solnym, potem z rozcieńczonym kwasem siarkowym, wreszcie z wodą tak długo, aż przesącz przestanie wyka-

zywać obecność chlorków i siarczanów; następnie suszymy i prażymy pumeks w strumieniu suchego azotu, a potem — w strumieniu wodoru.

W kolbie umieszczamy 100—200 g siarki, zatykamy kolbę korkiem z rurką szklaną doprowadzającą gaz. Wylot rurki bocznej do odprowadzania wytworzonego siarkowodoru również zamykamy korkiem szklanym.

Aparat napełniamy najpierw suchym azotem, następnie azot usuwamy strumieniem suchego wodoru, przepuszczanego z szybkością 8—9 l na godz.



Rys. 156. Otrzymywanie siarkowodoru

Rurę z katalizatorem ogrzewamy do temp. 600°, podgrzewamy też kolbę, aby siarka w niej wrzała. W rurze z katalizatorem pary siarki łączą się z wodorem na siarkowodór, odprowadzany z aparatu po przejściu przez płuczki z wodą, z wodą wraz z kawałkami szkła i przez wieżę z watą.

Tak otrzymany siarkowodór wolny jest od siarki. Aparat ten daje bardzo czysty siarkowodór, który możemy skroplić w naczyniu ochładzanym ciekłym powietrzem. Wydajność aparatu ok. 130 l siarkowodoru na 12—18 godz.

Analiza. Siarkowodór w roztworach wodnych oznacza się jodometrycznie. Do roztworu dodaje się 0,1n roztworu jodu w nadmiarze i po paru minutach, kiedy wytrąci się siarka, nadmiar jodu miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. Jeśli roztwór zawiera dużo siarkowodoru, wytrącona siarka adsorbuje jod. Wówczas po zmiareczkowaniu płynu tiosiarczanem dodajemy do niego 1—2 ml czystego dwusiarczku węgla, który rozpuszcza siarkę i jod i, przy silnym wstrząsaniu, miareczkujemy resztę jodu tiosiarczanem, aż zniknie fioletowe zabarwienie. 1 ml 0,1n roztworu jodu odpowiada 1,7043 mg siarkowodoru.

Siarkowodór w gazach wykrywamy wilgotną bibułą nasyconą albo octanem ołowiu — brunatnieje wobec siarkowodoru — albo octanem kadmu — żółknie w tym gazie.

25. Chlorek siarki *(Sulfur chloratum)* S_2Cl_2

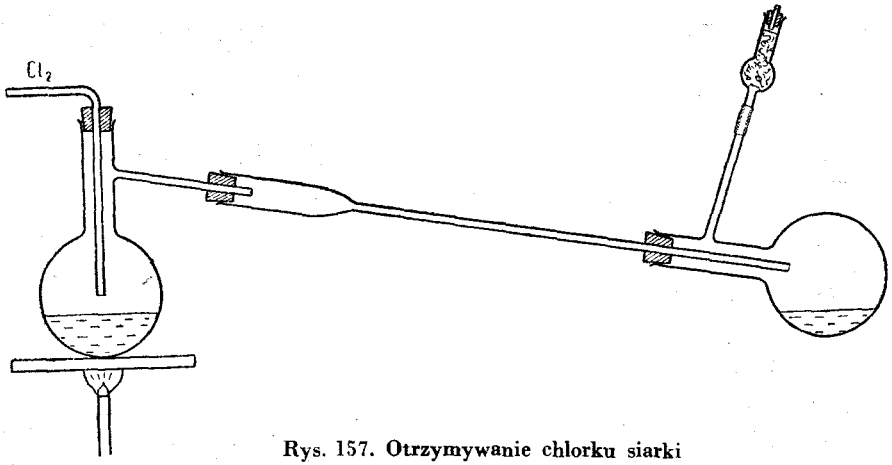
$M = 135{,}03$

Własności. Żółta, gryząca ciecz, o swoistej woni, rozpuszczalna w eterze, benzenie, dwusiarczku węgla, czterochlorku węgla i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych. Pod wpływem wody i alkoholi rozkłada się. Wrze w temp. 135,6°, zestala się w temp. —80°, ma gęstość 1,678; współczynnik załamania światła 1,666.

Otrzymywanie

$$S_8 + 4Cl_2 \longrightarrow 4S_2Cl_2$$

W kolbie destylacyjnej, połączonej z chłodnicą i odbieralnikiem, umieszczamy 300 g siarki. Kolbę zatykamy korkiem (najlepiej szlif szklany) z rurką



Rys. 157. Otrzymywanie chlorku siarki

doprowadzającą strumień suchego chloru na powierzchnię stopionej siarki. Siarkę topimy i na powierzchnię jej wprowadzamy szybki strumień suchego chloru, regulując go tak, aby prawie wszystek chlor reagował z siarką i nie uchodził z aparatu. W kolbie gromadzi się chlorek siarki, który, co pewien czas, oddestylowujemy. Otrzymany destylat mieszamy z niewielką ilością sproszkowanej siarki i destylujemy ponownie, z aparatu o szlifach szklanych. Wydajność prawie teoretyczna.

26. Dwuchlorek siarki *(Sulfur bichloratum)* SCl_2

$M = 102{,}97$

Własności. Nietrwała czerwona ciecz, rozpuszczalna w benzenie, czterochlorku węgla, rozkładająca się pod wpływem wody, etanolu i eteru. Ciecz wrze w temp. 59° i zestala się w temp. —78°. Gęstość 1,621; współczynnik załamania światła 1,557 w temp. 14°.

Otrzymywanie (I)

$$S_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2SCl_2$$

Umieszczamy w kolbce 67,5 g chlorku siarki, silnie chłodzimy lodem i w temp. 0° nasycamy płyn chlorem do przyrostu wagi o 35,5 g. Otrzymany płyn można oddestylować w próżni.

Otrzymywanie (II)

W kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę do wprowadzania chloru, umieszczamy 100 g siarki. Chłodnica zwrotna jest chroniona od wilgoci powietrza płuczką ze stężonym kwasem siarkowym. Do siarki wprowadzamy suchy chlor tak długo, aż stopi się (podgrzewając kolbę na łaźni).

Następnie dodajemy 0,1 g suchego sproszkowanego żelaza i płyn nasycamy dalej chlorem przez $^1/_2$ godz, chłodząc kolbę do temp. 20° wodą. Mieszaninę odstawiamy na 1 godz, dodajemy 1 ml trójchlorku fosforu, destylujemy z kolumną i zbieramy frakcję przechodzącą w temp. 55—62°, którą oczyszczamy przez ponowną destylację. Wydajność 70%.

27. Czterochlorek siarki *(Sulfur tetrachloratum)* SCl_4

$M = 173{,}89$

Własności. Brunatna ciecz, trwała tylko w niskich temperaturach (poniżej —15°), zestalająca się w temp. —30°.

Otrzymywanie

$$S_2Cl_2 + 3Cl_2 \longrightarrow 2SCl_4$$

W kolbce, zaopatrzonej w rurkę dochodzącą do dna (do doprowadzania suchego chloru), chronionej od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapnia, umieszczamy 67,5 g chlorku siarki, chłodzimy lodem z solą i wprowadzamy powoli przez 4 godz suchy chlor, aż do przyrostu ciężaru o 50 g. Płyn chłodzimy teraz do temperatury od —17° do —25° i ponownie nasycamy chlorem w ciągu 6 godz do przyrostu ciężaru o 56 g. Mieszanina powinna krzepnąć w temp. —30°.

28. Bromek siarki *(Sulfur bromatum)* S_2Br_2

$M = 224{,}95$

Własności. Czerwonobrunatna ciecz, żrąca, o swoistej ostrej woni, rozpuszczalna w dwusiarczku węgla i czterochlorku węgla, rozkładająca się pod wpływem wody i alkoholi. Ciecz ta nie zwilża szkła; ma gęstość 2,635, współ-

czynnik załamania światła 1,736; krzepnie w temp. —46°, wrze w temp. 54° pod ciśn. 0,2 mmHg. Ogrzana pod normalnym ciśnieniem rozkłada się.

Otrzymywanie

$$S_8 + 4Br_2 \longrightarrow 4S_2Br_2$$

W rurze ze szkła trudno topliwego umieszczamy 64 g czystej sproszkowanej siarki, 160 g czystego suchego bromu. Rurę zatapiamy, umieszczamy w łaźni wodnej i ogrzewamy ją, mieszając płyn 2 godz w temp. 100°, otwieramy i zawartość destylujemy w próżni (0,22—0,3 mmHg) w aparacie ze szlifami szklanymi, najlepiej w strumieniu suchego dwutlenku węgla. Pierwsza frakcja zawiera nieco bromu.

29. Jodek siarki *(Sulfur jodatum)* SJ_6

$M = 793{,}58$

Własności. Szary, krystaliczny proszek, rozpuszczalny w dwusiarczku węgla.

Otrzymywanie

$$S_8 + 24J_2 \longrightarrow 8SJ_6$$

100 g czystej sproszkowanej siarki, 400 g suchego sproszkowanego jodu stapiamy w kolbie. Stop po wymieszaniu wylewamy i proszkujemy. Otrzymany szary proszek zawiera obok jodku siarki siarkę wolną. W tej postaci jest używany do celów leczniczych.

30. Dwutlenek siarki *(Sulfur bioxydatum)* SO_2

$M = 64{,}06$

Własności. Bezbarwny, gryzący gaz, dymiący na powietrzu, skraplający się w temp. —10° i zestalający w temp. —72,7°; gęstość w stanie ciekłym wynosi 1,434; współczynnik załamania światła 1,41; 1 ml gazu waży 2,927 mg. Gaz ten rozpuszcza się w alkoholach, eterze, kwasie octowym, stężonym kwasie siarkowym i wielu innych odczynnikach. Rozpuszcza się też w wodzie, dając roztwory wodne słabego kwasu siarkawego (*Acidum sulfurosum*) H_2SO_3.

Gęstość (*G*) wodnych roztworów kwasu siarkowego w temp. 15°

% SO_2	*G*	% SO_2	*G*	% SO_2	*G*	% SO_2	G
0,5	1,0028	3,0	1,0168	5,5	1,0302	8,0	1,0426
1,0	1,0056	3,5	1,0194	6,0	1,0328	8,5	1,0450
1,5	1,0085	4,0	1,0221	6,5	1,0353	9,0	1,0474
2,0	1,0113	4,5	1,0248	7,0	1,0377	9,5	1,0497
2,5	1,0141	5,0	1,0275	7,5	1,0404	10,0	1,0520

W temperaturze 0° 1 obj. wody rozpuszcza 68,861 obj. SO_2, 1 obj. etanolu — 216,40 obj. SO_2. W temperaturze 10° 1 obj. wody rozpuszcza 51,369 obj. SO_2, 1 obj. etanolu rozpuszcza 142,22 obj. SO_2. Dane te w 20° wynoszą: dla wody 36,206 i dla etanolu 96,44, a w temp. 25°: dla wody — 30,766 i etanolu 84,30.

Otrzymywanie (I)

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + NaHSO_4$$

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 208 g dwusiarczynu sodowego rozpuszczonego w ok. 510 ml wody. Kolbę zatykamy korkiem z wkraplaczem i powoli do siarczynu wkraplamy 200—300 g stężonego kwasu siarkowego. Tworzy się dwutlenek siarki, który suszymy w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym. Wydajność teoretyczna: ok. 128 g, tj. 22,8 l dwutlenku siarki. Gaz możemy też suszyć przepuszczając przez wieże z chlorkiem wapniowym. Zamiast kolby destylacyjnej można używać kolby ssawkowej.

Suchy dwutlenek siarki możemy skroplić przepuszczając go przez wężownicę, chłodzoną lodem z solą, do odbieralnika chłodzonego tą samą mieszaniną. Zamiast kwaśnego siarczynu sodowego można używać siarczynu sodowego lub innych siarczynów.

Otrzymywanie (II)

$$CaSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + CaSO_4$$

Z 300 g sproszkowanego siarczynu wapniowego, 100 g gipsu i wody robimy kostki, które umieszczamy w środkowej kuli aparatu Kippa. Aparat wypełniamy 70%-owym kwasem siarkowym. Kwas stykając się z kostkami tworzy dwutlenek siarki, który oczyszczamy jak poprzednio.

Otrzymywanie (III)

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + 2H_2O + CuSO_4$$

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 100 g opiłków lub wiórków miedzianych bądź cienkiego drutu miedzianego. Zamiast miedzi można też wziąć 100 g rtęci. Opiłki zalewamy 300 g stężonego kwasu siarkowego i powoli podgrzewamy. Tworzy się dwutlenek siarki, który przemywamy w płuczce z wodą. Pozostałość po reakcji w kolbie rozpuszczamy w wodzie, sączymy i przerabiamy na siarczan miedzi (lub rtęci).

Otrzymywanie (IV)

$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

W kolbie destylacyjnej ogrzewamy gęstą papkę ze sproszkowanego węgla drzewnego i stężonego kwasu siarkowego. Tworzy się dwutlenek siarki zawierający dwutlenek węgla, który nie wpływa ujemnie, gdy gaz ten używamy do wielu reakcji.

Otrzymywanie (V)

$$S_8 + 16H_2SO_4 \longrightarrow 24SO_2 + 16H_2O$$

100 g siarki sproszkowanej i 600 g stężonego kwasu siarkowego ogrzewamy w kolbie destylacyjnej na siatce. Wydziela się dwutlenek siarki, który przepuszczamy przez płuczkę z wodą i suszymy.

Otrzymywanie (VI)

$$MnO_2 + 2S \longrightarrow SO_2 + MnS$$

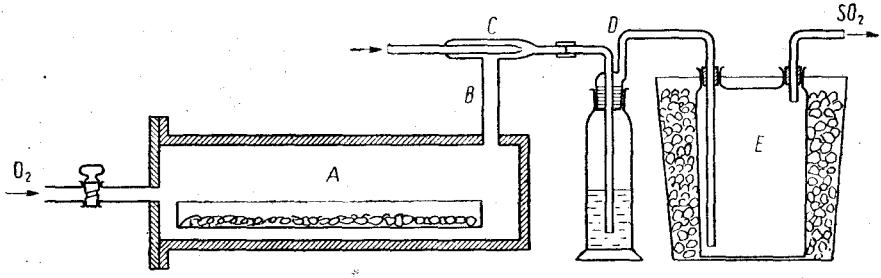
W kolbie umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 100 g siarki i 700—800 g braunsztynu. Kolbę zatykamy korkiem z rurką do odprowadzania gazu i podgrzewamy ją. Tworzy się dwutlenek siarki, który przemywamy w płuczce z wodą i osuszamy.

Otrzymywanie (VII)

$$S_8 + 8O_2 \longrightarrow 16SO_2$$

W technice dwutlenek siarki otrzymuje się przez spalanie siarki (bądź pirytów) w strumieniu powietrza.

Do spalania siarki na dwutlenek siarki można używać aparatu pokazanego



Rys. 158. Aparat do spalania siarki

na rysunku 158. W walcowatym naczyniu *A*, wykonanym z blachy żelaznej, umieszczamy tacę z siarką w kawałkach. Naczynie zamykamy pokrywą, w której znajduje się kurek do wprowadzania powietrza (lub tlenu), potrzebnego do spalania siarki. Spalanie regulujemy dopływem tego gazu. Z naczynia *A* gaz odprowadzamy rurką ołowianą *B* połączoną z inżektorem ołowianym *C* wprowadzającym w obwód prąd sprężonego powietrza, wysysający gaz z naczynia *A*.

Gaz ten przemywamy w płuczce *D* z wodą i przepuszczamy przez drugą płuczkę *E*, chłodzoną wodą, gdzie kondensuje się siarka porwana prądem gazów.

Techniczny dwutlenek siarki sprężony (skroplony gaz) sprzedawany jest w butlach stalowych.

Z gazowego dwutlenku siarki sporządzamy 10—12%-owe roztwory wodne, nasycając nim wodę destylowaną chłodzoną lodem do temp. 0°.

Analiza. Ilościowo w roztworze wodnym można oznaczać kwas siarkawy miareczkując płyn 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. Miareczkowanie najdokładniej przeprowadza się w reakcji lekko alkalicznej, dodając czystego dwuwęglanu sodowego, neutralizującego powstały jodowodór. W gazach oznaczamy dwutlenek siarki przepuszczając je przez 0,1n roztwór jodu i miareczkując tiosiarczanem sodowym niezwiązany jod. 1 ml 0,1n roztworu jodu odpowiada 3,2035 mg dwutlenku siarki.

Obecność dwutlenku siarki można wykazać bibułą nasyconą roztworem jodu i skrobi. Gaz ten powoduje wybielenie takiej bibuły. Reakcja ta jest mało charakterystyczna. Pod wpływem dwutlenku siarki zwilżona bibuła nasycona roztworem chlorku żelazowego i żelazicyjanku potasowego staje się niebieska.

31. Chlorek tionylu *(Thionylum chloratum)* $SOCl_2$

$M = 118{,}97$

Własności. Bezbarwna, żrąca ciecz o ostrej swoistej woni, dymiąca na powietrzu, rozpuszczalna w benzenie, chloroformie, dwusiarczku węgla, eterze i eterze naftowym, rozkładająca się wobec wody i alkoholi. Ciecz ta wrze pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 78,8° i krzepnie w temp. —105°; gęstość 1,638; współczynnik załamania światła 1,527.

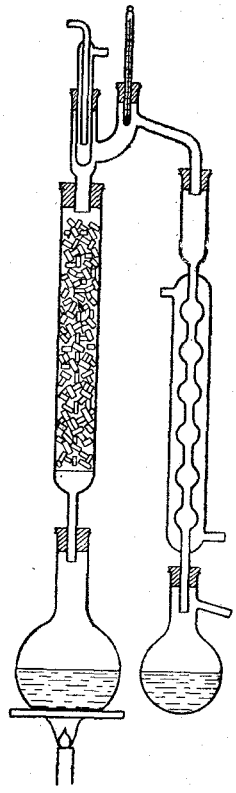
Otrzymywanie (I)

$$PCl_5 + SO_2 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

W kolbie, zatkanej korkiem z chłodnicą zwrotną (chronioną od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapniowym) i z rurką doprowadzającą gaz do dna kolby, umieszczamy 500 g pięciochlorku fosforu. Do kolby wprowadzamy powoli strumień suchego dwutlenku siarki (otrzymanego np. z 350—400 g dwusiarczynu sodowego) suszonego w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym i przepuszczanego przez długą rurkę absorpcyjną z suchym siarczanem potasowym, absorbującym ślady porwanego kwasu siarkowego.

W miarę wprowadzania dwutlenku siarki pięciochlorek fosforu rozpuszcza się. Po rozpuszczeniu płyn przelewamy do kolby zaopatrzonej w długą, 40 cm, kolumnę destylacyjną (najlepiej osadzoną na szlifie) wypełnioną szklanymi pierścieniami Raschiga (kawałki, 5 mm, rurki szklanej), zaopatrzoną w nasadkę destylacyjną z małą palcową chłodnicą zwrotną.

Kolumnę łączymy z chłodnicą i odbieralnikiem. Rozdestylowujemy powstałą mieszaninę chlorku tio-



Rys. 159. Destylacja chlorku tionylu

nylu i tlenochlorku fosforu. Drogą destylacji frakcyjnej mieszaninę rozdzielamy na frakcje: wrzącą w temp. 77—80° (ok. 165 g chlorku tionylu) i wrzącą w temp. 100—111° (ok. 180 g tlenochlorku fosforu). Otrzymany chlorek tionylu ogrzany z mieszaniną molibdenową nie powinien dawać żółtego osadu lub zmętnienia, nie powinien też zawierać fosforu.

Otrzymywanie (II)

$$SCl_2 + SCl_4 + SO_3 \longrightarrow 3SOCl_2$$

W kolbie destylacyjnej, chronionej rurką z chlorkiem wapniowym i zatkanej korkiem z rurką dochodzącą do dna kolby, przeznaczoną do wprowadzania chloru, nasycamy 670 g chlorku siarki, chłodząc silnie lodem z solą, 560 g suchego chloru w ciągu ok. 4 godz. Płyn chłodzimy jeszcze silniej lodem z solą i nasycamy w ciągu 6 godz taką samą ilością chloru.

Otrzymujemy ok. 1730 g czterochlorku siarki, który chłodzimy lodem z solą; w miejsce rurki do doprowadzania chloru wkładamy w korek kolby wkraplacz i, mieszając, powoli wkraplamy, ciągle chłodząc płyn lodem z solą poniżej temp. 0°, 800 g trójtlenku siarki w 2400 g bezwodnego kwasu siarkowego. Mieszaninę po wymieszaniu odstawiamy na parę godzin i oddestylowujemy z niej, w aparacie ze szlifami szklanymi, przez długą kolumnę chlorek tionylu w temp. 78—80°. Związek ten oczyszczamy przez ponowną destylację z niewielką ilością wosku pszczelego (oliwy lub chinoliny).

Można też oczyścić $SOCl_2$ przez destylację z dodatkiem 5% gotowanego oleju lnianego, zbierając frakcję w temp. 76—77°.

Oczyszczenie chlorku tionylu można wreszcie przeprowadzić w sposób następujący: 81,3 g surowego chlorku tionylu zadaje się 0,1 g sproszkowanego bezwodnego chlorku glinowego i 0,8 g suchego naftalenu. Mieszaninę gotuje się, pod wysoką chłodnicą zwrotną na szlifie, przez 2 godz, chroniąc ją od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapniowym, założoną na chłodnicę. Następnie frakcjonujemy płyn w aparacie ze szlifami.

Otrzymywanie (III)

$$SCl_2 + SO_3 \longrightarrow SOCl_2 + SO_2$$

W kolbie destylacyjnej ze szlifem umieszczamy 300 g suchego, świeżo destylowanego chlorku siarki. Kolbę zamykamy szlifem z rurką doprowadzającą strumień gazów do jej dna, a rurkę odprowadzającą zamykamy rurką U z suchym chlorkiem wapniowym. Chlorek siarki silnie chłodzimy w kolbie lodem z solą i nasycamy go suchym chlorem do przyrostu ciężaru o 150 g. Następnie łączymy rurkę do doprowadzania gazów z kolbką destylacyjną ze szlifem zawierającą ok. 500 g dymiącego kwasu siarkowego o zawartości 60% SO_3. Kolbę podgrzewamy i oddestylowujemy trójtlenek siarki do chlorowanego

chlorku siarki tak, aby temperatura jego nie była wyższa od 0° (chłodzenie lodem z solą).

Podczas destylowania trójtlenku siarki do dwuchlorku siarki tworzy się osad, który rozpuszcza się w końcu reakcji. Następnie mieszaninę podgrzewamy na łaźni wodnej, łącząc kolbę szlifem z chłodnicą i odbieralnikiem chronionym od wilgoci rurką z chlorkiem wapniowym, i oddestylowujemy chlorek tionylu, zawierający niewielką ilość dwuchlorku siarki. Otrzymany destylat gotujemy 1 godz z niewielką ilością siarki w kolbie zamkniętej szlifem z długą chłodnicą zwrotną, chronioną od wilgoci powietrza.

W tych warunkach dwuchlorek siarki przechodzi w mniej lotny chlorek siarki. Po założeniu długiej kolumny oddestylowujemy z mieszaniny chlorek tionylu w temperaturze ok. 79°. Wydajność ok. 80%.

Otrzymywanie (IV)

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło, termometr i rurkę do doprowadzania gazów (do dna) umieszczamy 1000 g chlorku siarki. Płyn mieszamy, chłodzimy lodem z solą i powoli dodajemy do niego 1000 g trójtlenku siarki. Płyn wlewamy do kolby destylacyjnej zaopatrzonej w rurkę do doprowadzania chloru, połączonej z chłodnicą, podgrzewamy na łaźni do temp. 75—80° i nasycamy płyn suchym chlorem, oddestylowując surowy chlorek tionylu.

Chlorek tionylu można też otrzymać przez gotowanie pod chłodnicą zwrotną równocząsteczkowych ilości chlorku sulfurylu i trójchlorku fosforu. Z mieszaniny tej przez długą kolumnę oddestylowuje się najpierw chlorek tionylu, potem — tlenochlorek fosforu.

Chlorek tionylu otrzymany z pięciochlorku fosforu i dwutlenku siarki niekiedy zawiera nieco chloru. Preparat taki uwalniamy od chloru gotując go w kolbie pod chłodnicą zwrotną (na szlifie) przez $^1/_2$ godz, a następnie destylujemy go.

32. Bromek tionylu *(Thionylum bromatum)* $SOBr_2$

$M = 207{,}89$

Własności. Żółta, dymiąca, żrąca ciecz, rozpuszczalna w chloroformie, eterze, eterze naftowym i innych rozpuszczalnikach organicznych, rozkładająca się pod wpływem wody i alkoholi. Związek ten wrze w temp. 138°, zestala się w temp. —50°; gęstość 2,68.

Otrzymywanie

$$SOCl_2 + 2HBr \longrightarrow SOBr_2 + 2HCl$$

100 ml chlorku tionylu umieszczamy w kolbie zaopatrzonej w rurkę doprowadzającą (do dna) strumień suchego (suszonego chlorkiem wapniowym

i pięciotlenkiem fosforu) bromowodoru. Kolbę chłodzimy lodem i w temp. 0° nasycamy przez 12 godz chlorek tionylu suchym bromowodorem. Brunatny płyn destylujemy z aparatu ze szlifami w próżni. Otrzymujemy ok. 100 ml płynu wrzącego w temp. 69—70° pod ciśn. 62 mmHg. Płyn destylujemy ponownie w temp. 48° pod ciśnieniem 20 mmHg. Wydajność prawie teoretyczna.

33. Trójtlenek siarki *(Sulfur trioxydatum)* SO_3

$M = 80{,}06$

Własności. Istnieje w dwóch odmianach. Odmiana α (SO_3) jest cieczą wrzącą w temp. 44,8°, krzepnącą w temp. 16,83° na kryształy o gęstości 1,925. Postać ta łatwo polimeryzuje się w odmianę β (S_2O_6) — substancję krystaliczną, z wyglądu podobną do azbestu, topiącą się w temp. 32,2°, w próżni wrzącą w temp. 44,6° i sublimującą w temperaturze ok. 50°, o gęstości 1,97. Trójtlenek siarki rozpuszcza się w bezwodnym kwasie siarkowym, dając tzw. dymiący kwas siarkowy (*Acidum sulfuricum fumans*), trójtlenek siarki „dymi" bowiem na powietrzu. Z wodą trójtlenek siarki reaguje gwałtownie, tworząc kwas siarkowy. Trójtlenek siarki wywołuje martwicę tkanek zwierzęcych i zwęgla je.

Otrzymywanie

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

W skali technicznej trójtlenek siarki otrzymuje się przez utlenianie dwutlenku siarki dużym nadmiarem tlenu powietrza, przepuszczając mieszaninę powietrza i dwutlenku siarki (6—7%) przez azbest platynowany (9%) ogrzany do temperatury ok. 430°. Zamiast azbestu platynowanego używany jest pumeks pokryty pięciotlenkiem wanadu; w takim przypadku katalizator ogrzewa się nieco wyżej (450—500°). Otrzymywanie trójtlenku siarki w laboratorium nie opłaca się.

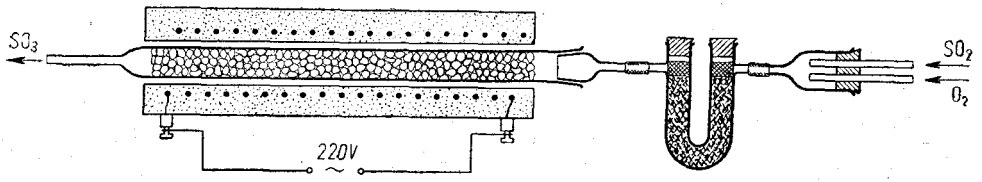
Syntezę tę można przeprowadzić w aparacie pokazanym na rysunku 160. Składa się on z rury ze szkła trudno topliwego, średnicy 1,5—2 cm, długości 30 cm, ogrzewanej elektrycznie lub gazem do temp. 400—450°. W rurze znajduje się warstwa 15—20 cm azbestu platynowanego (9%).* Rurę z jednej strony zatykamy korkiem, przez który przechodzi rurka szklana od rurki absorpcyjnej U, wypełnionej kawałkami rurki szklanej i 100%-owym kwasem siarkowym. Do rurki U doprowadzane są z butli: dwutlenek siarki i tlen, osuszane przez dwie płuczki ze stężonym kwasem siarkowym. Szybkość prądu tych gazów mierzymy manometrami różnicowymi i regulujemy wentylami:

* Przemyty azbest nasyca się 10%-owym roztworem kwasu platynochlorowodoorwego, wrzuca na chwilę do amoniaku, suszy i silnie praży.

redukcyjnym dla tlenu i iglicowym dla dwutlenku siarki. W jednostce czasu objętość wprowadzonego tlenu powinna być większa od objętości dwutlenku siarki.

Drugi koniec rury reakcyjnej jest wyciągnięty w wąską rurkę, którą odprowadzany jest powstały trójtlenek siarki do naczyń absorpcyjnych z 97—98%-owym kwasem siarkowym, absorbującym ten gaz. Naczynia absorpcyjne chłodzimy lodem. Kwas siarkowy możemy nasycić trójtlenkiem siarki do 30% a nawet 70% SO_3.

Przed zaczęciem reakcji rurę reakcyjną podgrzewamy do temp. 430° i powoli przepuszczamy przez nią słaby strumień dwutlenku siarki i tlenu. Z wylotu rury wydzielają się białe dymy trójtlenku siarki, absorbowane przez kwas siarkowy. Szybkość gazów regulujemy tak, aby gaz po absorpcji zawierał możliwie mało dwutlenku siarki. Podczas katalizy azbest platynowany sam się



Rys. 160. Otrzymywanie trójtlenku siarki

ogrzewa i temperatura jego podnosi się powyżej 430—450°, co znów wpływa na obniżenie szybkości utleniania dwutlenku siarki.

Przy pełnym toku katalizy należy więc zmniejszyć ogrzewanie katalizatora z zewnątrz, aby się zbyt nie nagrzewał.

Zamiast azbestu platynowanego można używać pięciotlenku wanadu osadzonego na niewielkich (2—4 mm średnicy) kawałkach pumeksu, ogrzewanych, po osadzeniu go, do temp. 405—415°.

Katalizator wanadowy można otrzymać w sposób następujący: z 13,1 g pięciotlenku wanadu tworzymy zawiesinę w 10 ml wody i mieszamy z roztworem 8 g wodorotlenku potasowego w 10 ml wody. Do roztworu tego, mieszając, powoli dodajemy 6,4 g kwasu siarkowego 93%-owego, a następnie — 115 g prażonej i przemytej kwasem siarkowym na gorąco ziemi okrzemkowej; ewentualnie dodajemy wody i z gęstej papki robimy grudki średnicy 5 mm, suszymy je i prażymy przez 1 godz w temp. 700°.

Czysty trójtlenek siarki możemy otrzymać z 40—60%-owego dymiącego kwasu siarkowego. Kwas taki poddajemy destylacji w aparacie ze szlifami. Najpierw z kwasu wydziela się gazowy trójtlenek siarki, który skraplamy w wężownicy chłodzonej lodem z wodą i w odbieralniku chłodzonym lodem z solą. Gaz skrapla się na ciecz, a następnie krzepnie, tworząc kryształy. Po

ogrzaniu odbieralnika do temperatury pokojowej kryształy te topią się z powrotem na ciecz. Ciecz po paru dniach krzepnie tworząc długie igły polimeru β, przypominające azbest. Polimer ten ogrzany przechodzi z powrotem w gazowy trójtlenek siarki.

Gęstość *G* dymiącego kwasu siarkowego

% SO_3 wolnego	% SO_3 ogólny	*G* w temp.			% SO_3 wolnego	% SO_3 ogólny	*G* w temp.	
		15°	20°	35°			15°	35°
0	81,63	1,8500		1,8186	52	91,18		1,9749
2	81,99		1,8612	1,8270	54	91,55		1,9760
4	82,36		1,8691	1,8360	56	91,91		1,9772
6	82,73		1,8780	1,8425	58	92,28		1,9754
8	83,09		1,8891	1,8498	60	92,65	2,020	1,9738
10	83,46	1,888	1,8992	1,8565	62	93,02		1,9709
12	83,82		1,9115	1,8627	64	93,38		1,9672
14	84,20		1,9163	1,8692	66	93,75		1,9636
16	84,56		1,9209	1,8756	68	94,11		1,9600
18	84,92		1,9238	1,8830	70	94,48	2,018	1,9550
20	85,30	1,920	1,9275	1,8919	72	94,85		1,9502
22	85,66		1,9308	1,9020	74	95,21		1,9442
24	86,03		1,9331	1,9092	76	95,58		1,9379
26	86,40		1,9357	1,9158	78	95,95		1,9315
28	86,76		1,9399	1,9220	80	96,32	2,008	1,9251
30	87,14	1,957	1,9470	1,9280	82	96,69		1,9183
32	87,50		1,9521	1,9338	84	97,05		1,9115
34	87,87		1,9570	1,9405	86	97,42		1,9046
36	88,24		1,9601	1,9474	88	97,78		1,8965
38	88,60		1,9628	1,9535	90	98,16	1,990	1,8888
40	88,97	1,979	1,9653	1,9584	92	98,53		1,8800
42	89,33		1,9673	1,9612	94	98,90		1,8712
44	89,70		1,9694	1,9672	96	99,26		1,8605
46	90,07			1,9672	98	99,63		1,8488
48	90,44			1,9702	100	100,00	1,984	1,8370
50	90,81	2,009		1,9733				

Gęstość *G* handlowego dymiącego kwasu siarkowego

Stan	% SO_3	*G* w temp.		Stan	% SO_3	*G* w temp.	
		26,6°	15,5°			26,6°	15,5°
Ciekły	8,3	1,842	1,852	Ciekły	60,8	1,992	2,006
Ciekły	30,0	1,930	1,940	Ciekły	65,0	1,992	2,006
Krystaliczny	40,0	1,956	1,970	Ciekły	69,4	2,002	2,016
Krystaliczny	44,5	1,961	1,975	Krystaliczny	72,8	1,984	1,988
Krystaliczny	46,2	1,963	1,977	Krystaliczny	80,0	1,959	1,973
Krystaliczny	59,4	1,980	1,994	Krystaliczny	82,0	1,953	1,967

Kwas siarkowy dymiący o gęstości 1,9 ma wzór $H_2S_2O_7$. Jest to kwas pirosiarkowy (*Acidum pyrosulfuricum*), o temp. topn. 35°.

Analiza. Zawartość trójtlenku siarki w dymiącym kwasie siarkowym oznacza się alkalimetrycznie, mianując wodny roztwór kwasu 0,1n wodorotlenkiem potasowym wobec czerwieni metylowej lub oranżu metylowego. Kwas odważa się w małej kulce z cienkiego szkła i zatapia w niej. Kulkę wrzuca się do wody i rozgniata, po czym miesza i miareczkuje roztwór wodorotlenkiem potasowym. 1 ml 0,2n KOH odpowiada 9,808 mg kwasu siarkowego. Procent SO_3 w dymiącym kwasie siarkowym obliczamy z wzoru

$$X(\%\ SO_3 \text{ w kwasie}) = (p - 100) \cdot 0{,}8163$$

p — znaleziony z analizy procent kwasu siarkowego po przereagowaniu wody z dymiącym kwasem siarkowym.

Dymiący kwas siarkowy zawiera niewielką ilość dwutlenku siarki, który oznaczamy jodometrycznie 0,1n roztworem jodu. Ilość tę w niniejszym obliczeniu trzeba odjąć od znalezionej alkalimetrycznie ilości kwasu siarkowego, aby otrzymać prawdziwą wielkość dla kwasu siarkowego.

Z dymiącego kwasu siarkowego i ze stężonego kwasu siarkowego możemy sporządzać mieszaniny o dowolnej zawartości trójtlenku siarki. Ilość X kwasu siarkowego o p% zawartości w nim H_2SO_4 potrzebną do otrzymania dymiącego kwasu siarkowego o zawartości A % SO_3 — po zmieszaniu ze 100 g dymiącego kwasu siarkowego o zawartości B % SO_3 — obliczamy z wzoru

$$X\ \text{g} = \frac{100(B-A)}{444 + A - 4{,}44 \cdot p}$$

34. Chlorek sulfurylu (*Sulfurilum chloratum*) SO_2Cl_2

$M = 134{,}97$

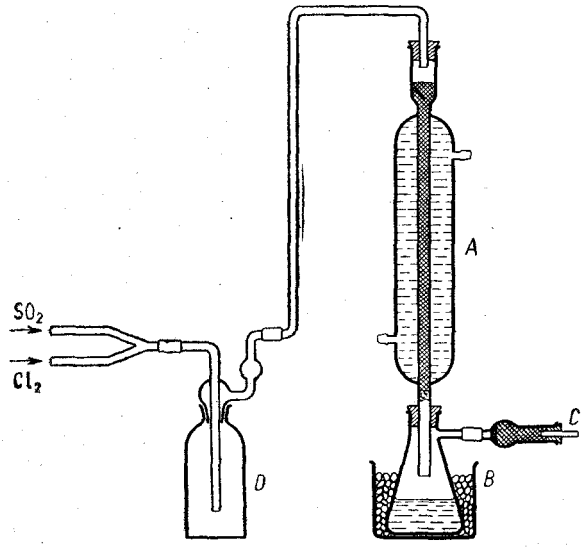
Własności. Bezbarwna, żrąca ciecz, o ostrej woni, rozpuszczalna w benzenie, kwasie octowym oraz wielu innych rozpuszczalnikach organicznych, rozkładająca się po zmieszaniu z wodą i alkoholami. Związek ten wrze w temp. 69,1° pod ciśn. 1 atm, zestala się w temp. —54,1°; ma gęstość 1,6674, współczynnik załamania światła 1,444.

Otrzymywanie (I)

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

Do otrzymywania chlorku sulfurylu służy aparat pokazany na rysunku 161. Składa się on z chłodnicy A ustawionej pionowo, której rurka wewnętrzna jest wypełniona aktywowanym węglem w granulkach, utrzymywanym pomiędzy zatyczkami z waty szklanej. Podczas reakcji węgiel jest chłodzony wodą, która przepływa przez zewnętrzny płaszcz chłodnicy. Chłodnica jest połączona z odbieralnikiem B (kolbą ssawkową) chłodzonym lodem. W odbieralniku gromadzi się wytwarzany chlorek sulfurylu, chroniony od wilgoci

powietrza rurką z chlorkiem wapniowym *C*. Od góry do chłodnicy jest doprowadzana rurką szklaną mieszanina równych objętości suchego chloru i suchego dwutlenku siarki. Oba gazy mieszają się w pustej płuczce *D* i są do niej doprowadzane z butli stalowych. Szybkość przepływu gazów mierzy się manometrami różnicowymi wypełnionymi stężonym kwasem siarkowym. W obwód przewodów gazowych włączone są olejowe wentyle bezpieczeństwa, umożli-



Rys. 161. Otrzymywanie chlorku sulfurylu

wiające odpływ gazów w razie zatkania się aparatu. Gazy suszone są w płuczkach ze stężonym kwasem siarkowym.

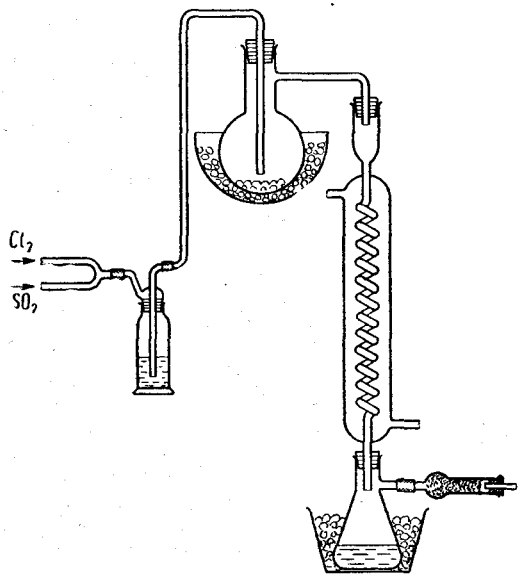
Do aparatu tego wprowadzamy szybkie strumienie równych objętości chloru i dwutlenku siarki. W odbieralniku gromadzi się chlorek sulfurylu, który oczyszczamy przez destylację, zbierając frakcję wrzącą w temp. 67—72°. Wydajność ok. 98%. Ślady chloru można usunąć z płynu przez wstrząsanie z niewielką ilością rtęci i destylację odsączonego płynu.

Otrzymywanie (II)

Łączymy dużą kolbę destylacyjną z chłodnicą wężownicową, połączoną z kolbą ssawkową (odbieralnikiem), chronioną od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapniowym. W kolbie umieszczamy 10 g kamfory i, najlepiej, zalewamy ją 40 g chlorku sulfurylu (chlorek sulfurylu nie jest niezbędny). Kolbę umieszczamy w naczyniu z lodem i wodą i zatykamy ją korkiem z rurką doprowadzającą gazy do jej dna. Rurkę łączymy z próżną płuczką, gdzie miesza się chlor z dwutlenkiem siarki. Do płuczki doprowadzamy oba gazy przemy-

wając je stężonym kwasem siarkowym. W obwód włączamy dwa manometry różnicowe napełnione stężonym kwasem siarkowym, aby mierzyć szybkość przepływu gazów, oraz dwa olejowe (z ciekłą parafiną) wentyle bezpieczeństwa, umożliwiające odpływ gazów w razie zatkania się aparatu.

Najpierw do kamfory wprowadzamy dwutlenek siarki, a gdy ta zupełnie się roztopi, wprowadzamy chlor, aż płyn lekko zżółknie. Następnie regulujemy szybkość przepływu obu gazów tak, aby w jednostce czasu równe ich obję-



Rys. 162. Otrzymywanie chlorku sulfurylu

tości wpływały do kolby. W kolbie tworzy się i gromadzi chlorek sulfurylu. Gdy utworzy się go dostateczna ilość, przerywamy dopływ chloru, do płynu doprowadzamy jeszcze nieco dwutlenku siarki w celu odbarwienia i płyn odstawiamy na noc. Następnego dnia kolbę umieszczamy na łaźni wodnej, zakładamy korek z termometrem i w temp. 67—72° destylujemy chlorek sulfurylu. Nasycanie kamfory można też prowadzić na zmianę, najpierw dwutlenkiem siarki, a potem — chlorem.

Otrzymywanie (III)

100 g świeżo destylowanego bezwodnika octowego umieszczamy w aparacie przedstawionym w metodzie (II). Płyn nasycamy równocześnie jednakowymi ilościami chloru i dwutlenku siarki. Tworzy się chlorek sulfurylu i objętość płynu w kolbie wzrasta. Płyn odstawiamy na przeciąg doby, następnie z łaźni wodnej oddestylowujemy z niego chlorek sulfurylu.

Otrzymywanie (IV)

$$2HSO_3Cl \longrightarrow SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

W kolbie ze szlifem, zamkniętej chłodnicą zwrotną chronioną od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapniowym, umieszczamy 300 g kwasu chlorosulfonowego, 3 g siarczanu rtęciowego i 2 g rtęci. Mieszaninę gotujemy 2—3 godz. Na chłodnicę zwrotną nakładamy nasadkę destylacyjną z termometrem, którą łączymy z chłodnicą destylacyjną i odbieralnikiem chronionym od wilgoci powietrza. Przez chłodnicę zwrotną przepuszczamy wodę ogrzaną do temp. 70°, a kolbę ogrzewamy na łaźni lub na siatce. Destylujemy chlorek sulfurylu w temp. 67—72°. Wydajność 98%.

Jeśliby chlorek ten zawierał resztki kwasu chlorosulfonowego i trójtlenku siarki, wytrząsamy go z kawałkami lodu, który rozkłada szybko te dwa składniki. Oczyszczony chlorek sulfurylu zlewamy, suszymy go pięciotlenkiem fosforu i destylujemy.

Analiza. Próbkę chlorku sulfurylu gotuje się pod chłodnicą zwrotną z nadmiarem wody destylowanej. Po rozkładzie związku płyn miareczkujemy 0,1n wodorotlenkiem potasowym, oznaczając w nim kwas solny i siarkowy razem, oraz miareczkujemy w nim chlor metodą Volharda. Z wyników analizy obliczamy zawartość kwasu solnego i siarkowego, a z tego — procentową zawartość chlorku sulfurylu w badanym preparacie.

35. Kwas chlorosulfonowy *(Acidum chlorosulfonicum)* $SO_2(OH)Cl$

$$M = 116{,}52$$

Własności. Bezbarwna ciecz, żrąca, dymiąca, gwałtownie rozkładająca się pod wpływem wody i alkoholi, nierozpuszczalna w dwusiarczku węgla. Ciecz wrze w temp. 158° pod ciśnieniem atmosferycznym i zestala się w temp. —80°. Gęstość jej wynosi 1,766 w temp. 18°; współczynnik załamania światła równa się 1,437 w temp. 14°.

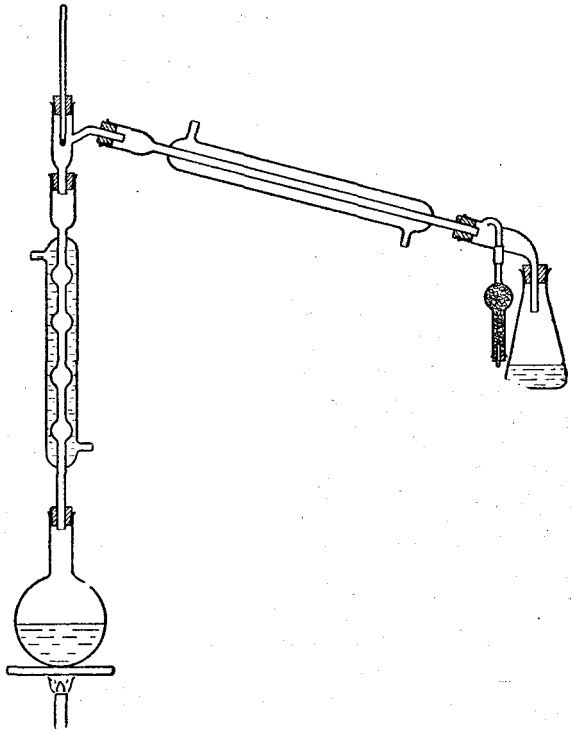
Otrzymywanie (I)

$$HCl + SO_3 \longrightarrow HSO_3Cl$$

W kolbie destylacyjnej ze szlifami, połączonej z chłodnicą i odbieralnikiem chronionym od wilgoci powietrza, umieszczamy 1000 g stopionego dymiącego kwasu siarkowego o zawartości 39—40% trójtlenku siarki. Kolbę zamykamy korkiem szklanym z rurką doprowadzającą suchy chlorowodór (do dna) i nasycamy kwas chlorowodorem. Wyjmujemy z kolby korek z rurką, zakładamy szklany korek z termometrem i podgrzewamy na siatce lub łaźni piaskowej. Kwas chlorosulfonowy destyluje w temp. 149—151°. Wydajność prawie teoretyczna. Kwas oczyszczamy przez ponowną destylację. Korzystniej jest do tej syntezy używać kwasu siarkowego o zawartości 45% SO_3.

Otrzymywanie (II)

W kolbie aparatu opisanego w metodzie (I) umieszczamy 300 g krystalicznego trójtlenku siarki. Kolbę zatykamy korkiem z rurką doprowadzającą do dna strumień suchego chlorowodoru oraz termometrem również dochodzącym prawie do dna kolby. Do trójtlenku siarki wprowadzamy suchy chlorowodór. Kryształy topią się, nagrzewają i przechodzą w ciecz.



Rys. 163. Destylacja chlorku sulfurylu

Chlorowodór wprowadzamy tak długo, jak długo ciecz nagrzewa się sama. Następnie zamykamy kolbę korkiem z termometrem i destylujemy powstały kwas chlorosulfonowy. Wydajność prawie teoretyczna.

Otrzymywanie (III)

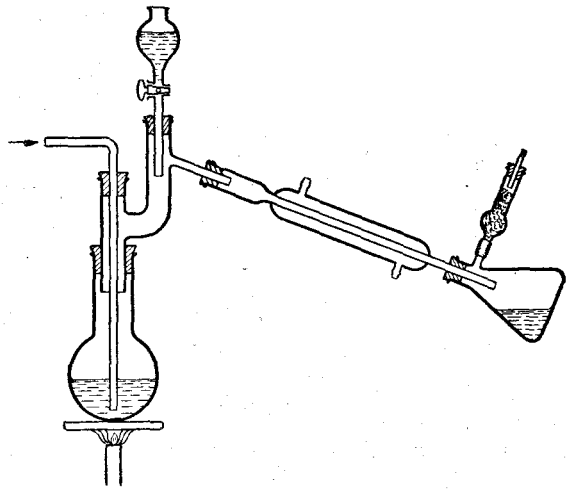
$$H_2SO_4 + SO_3 + PCl_5 \longrightarrow 2HSO_3Cl + POCl_3$$

W kolbie umieszczamy możliwie stężony dymiący kwas siarkowy, o zawartości 80% SO_3, i na każde dwa mole zawartego w nim ogólnego SO_3 dodajemy porcjami 1,5—2 moli pięciochlorku fosforu, wstrząsając i chłodząc. Powstają dwie warstwy płynu, które rozdzielamy od siebie; z górnej warstwy, zajmującej $^2/_3$ objętości, oddestylowujemy w aparacie ze szlifami kwas chlorosulfonowy w temp. 140—160°. Kwas ten destylujemy ponownie.

Otrzymywanie (IV)

$$2H_2SO_4 + 2PCl_3 + 2Cl_2 \longrightarrow 2HSO_3Cl + 2POCl_3 + 2HCl$$

W kolbie destylacyjnej aparatu opisanego w metodzie (I) umieszczamy 390 g kwasu siarkowego 98—100%-owego. Kolbę zatykamy korkiem z rurką doprowadzającą chlor (do dna) i wkraplaczem. Przez znajdujący się w kolbie kwas siarkowy przepuszczamy szybki strumień suchego chloru i równocześnie wkraplamy 150 g trójchlorku fosforu z rozdzielacza. Po wkropleniu nasycamy



Rys. 164. Otrzymywanie kwasu chlorosulfonowego

jeszcze płyn przez 15 min chlorem. Tworzą się dwie warstwy płynu. Górną warstwę oddzielamy w rozdzielaczu i oddestylowujemy z niej, w aparacie ze szlifami, ok. 300 g kwasu chlorosulfonowego o temp. wrz. 145—160°.

Analiza. Odważoną próbkę kwasu chlorosulfonowego zatapiamy w małej cienkościennej rurce szklanej. Kulkę wrzucamy do destylowanej wody (nadmiar) i rozgniatamy ją. Po wymieszaniu otrzymany płyn miareczkujemy 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec czerwieni metylowej, a następnie oznaczamy w nim chlor argentometrycznie, metodą Volharda. Z wyników analizy obliczamy ilości chlorowodoru i kwasu siarkowego znajdujące się w płynie, a stąd — zawartość procentową kwasu chlorosulfonowego.

36. Kwas siarkowy *(Acidum sulfuricum)* H_2SO_4

$M = 98{,}08$

Własności. Bezbarwna, oleista ciecz, mieszająca się z wodą, alkoholami i wieloma rozpuszczalnikami organicznymi. Kwas siarkowy zwęgla oraz nekrotyzuje tkanki zwierzęce; jest silnie higroskopijny. Związek ten wrze w temp.

Gęstość (*G*) roztworów wodnych kwasu siarkowego w temp. 15°

G	Stopnie Bé	% H_2SO_4 wag.	1 l zawiera kg H_2SO_4	*G*	Stopnie Bé	% H_2SO_4 wag.	1 l zawiera kg H_2SO_4
1,000	0	0,09	0,001	1,230	26,9	31,11	0,382
1,005	0,7	0,83	0,008	1,235	27,4	31,70	0,391
1,010	1,4	1,57	0,016	1,240	27,9	32,28	0,400
1,015	2,1	2,30	0,023	1,245	28,4	32,86	0,409
1,020	2,7	3,03	0,031	1,250	28,8	33,43	0,418
1,025	3,4	3,76	0,039	1,255	29,3	34,00	0,426
1,030	4,1	4,49	0,046	1,260	29,7	34,57	0,435
1,035	4,7	5,23	0,054	1,265	30,2	35,14	0,444
1,040	5,4	5,96	0,062	1,270	30,6	35,71	0,454
1,045	6,0	6,67	0,071	1,275	31,1	36,29	0,462
1,050	6,7	7,37	0,077	1,280	31,5	36,87	0,472
1,055	7,4	8,07	0,085	1,285	32,0	37,45	0,481
1,060	8,0	8,77	0,093	1,290	32,4	38,03	0,490
1,065	8,7	9,47	0,102	1,295	32,8	38,61	0,500
1,070	9,4	10,19	0,109	1,300	33,3	39,19	0,510
1,075	10,0	10,90	0,117	1,305	33,7	39,77	0,519
1,080	10,6	11,60	0,125	1,310	34,2	40,45	0,529
1,085	11,2	12,30	0,133	1,315	34,6	40,93	0,538
1,090	11,9	12,99	0,142	1,320	35,0	41,50	0,548
1,095	12,4	13,67	0,150	1,325	35,4	42,08	0,557
1,100	13,0	14,35	0,158	1,330	35,8	42,66	0,567
1,105	13,6	15,03	0,166	1,335	36,2	43,20	0,577
1,110	14,2	15,71	0,175	1,340	36,6	43,74	0,586
1,115	14,9	16,36	0,183	1,345	37,0	44,28	0,596
1,120	15,4	17,01	0,191	1,350	37,4	44,82	0,605
1,125	16,0	17,66	0,199	1,355	37,8	45,35	0,614
1,130	16,5	18,31	0,207	1,360	38,2	45,88	0,624
1,135	17,1	18,96	0,215	1,365	38,6	46,41	0,633
1,140	17,7	19,61	0,223	1,370	39,0	46,94	0,643
1,145	18,3	20,26	0,231	1,375	39,4	47,47	0,653
1,150	18,8	20,91	0,239	1,380	39,8	48,00	0,662
1,155	19,3	21,55	0,248	1,385	40,1	48,53	0,672
1,160	19,8	22,19	0,257	1,390	40,5	49,06	0,682
1,165	20,3	22,83	0,266	1,395	40,8	49,59	0,692
1,170	20,9	23,47	0,275	1,400	41,2	50,11	0,702
1,175	21,4	24,12	0,283	1,405	41,6	50,63	0,711
1,180	22,0	24,76	0,292	1,410	42,0	51,15	0,721
1,185	22,5	25,40	0,301	1,415	42,3	51,66	0,730
1,190	23,0	26,04	0,310	1,420	42,7	52,15	0,740
1,195	23,5	26,68	0,319	1,425	43,1	52,63	0,750
1,200	24,0	27,32	0,328	1,430	43,4	53,11	0,759
1,205	24,5	27,95	0,337	1,435	43,8	53,59	0,769
1,210	25,0	28,58	0,346	1,440	44,1	54,07	0,779
1,215	25,5	29,21	0,355	1,445	44,4	54,55	0,789
1,220	26,0	29,84	0,364	1,450	44,8	55,03	0,798
1,225	26,4	30,48	0,373	1,455	45,1	55,50	0,808

G	Stopnie Bé	% H_2SO_4 wag.	1 l zawiera kg H_2SO_4	G	Stopnie Bé	% H_2SO_4 wag.	1 l zawiera kg H_2SO_4
1,460	45,4	55,97	0,817	1,695	59,2	76,73	1,301
1,465	45,8	56,43	0,827	1,700	59,5	77,17	1,312
1,470	46,1	56,90	0,837	1,705	59,7	77,60	1,323
1,475	46,4	57,37	0,846	1,710	60,0	78,04	1,334
1,480	46,8	57,83	0,856	1,715	60,2	78,48	1,346
1,485	47,1	58,28	0,865	1,720	60,4	78,92	1,357
1,490	47,4	58,74	0,876	1,725	60,6	79,36	1,369
1,495	47,8	59,22	0,885	1,730	60,9	79,80	1,381
1,500	48,1	59,70	0,896	1,735	61,1	80,24	1,392
1,505	48,4	60,18	0,906	1,740	61,4	80,68	1,404
1,510	48,7	60,65	0,916	1,745	61,6	81,12	1,416
1,515	49,0	61,12	0,926	1,750	61,8	81,56	1,427
1,520	49,4	61,59	0,936	1,755	62,1	82,00	1,439
1,525	49,7	62,06	0,946	1,760	62,3	82,44	1,451
1,530	50,0	62,53	0,957	1,765	62,5	82,88	1,463
1,535	50,3	63,00	0,967	1,770	62,8	83,32	1,475
1,540	50,6	63,43	0,977	1,775	63,0	83,90	1,489
1,545	50,9	63,85	0,987	1,780	63,2	84,50	1,504
1,550	51,2	64,26	0,996	1,785	63,5	85,10	1,519
1,555	51,5	64,67	1,006	1,790	63,7	85,70	1,534
1,560	51,8	65,08	1,015	1,795	64,0	86,30	1,549
1,565	52,1	65,49	1,025	1,800	64,2	86,90	1,564
1,570	52,4	65,90	1,035	1,805	64,4	87,60	1,581
1,575	52,7	66,30	1,044	1,810	64,6	88,30	1,598
1,580	53,0	66,71	1,054	1,815	64,8	89,05	1,621
1,585	53,3	67,13	1,064	1,820	65,0	90,95	1,639
1,590	53,6	67,59	1,075				
1,595	53,9	68,05	1,085	1,8185	65,1	90,0	
1,600	54,1	68,51	1,096	1,8195		90,20	
1,605	54,4	68,97	1,017	1,8241	65,4	91,0	
1,610	54,7	69,43	1,118	1,8271		91,48	
1,615	55,0	69,89	1,128	1,8294	65,6	92,0	
1,620	55,2	70,32	1,139	1,8334		92,82	
1,625	55,5	70,74	1,150	1,8339	65,8	93,0	
1,630	55,8	71,16	1,160	1,8372	65,9	94,0	
1,635	56,0	71,57	1,170	1,8387		94,84	
1,640	56,3	71,99	1,181	1,8390	66,0	95,0	
1,645	56,6	72,40	1,192	1,8406		95,97	
1,650	56,9	72,82	1,202	1,8406		96,0	
1,655	57,1	73,23	1,212	1,8410		97,0	
1,660	57,4	73,65	1,222	1,8413		97,70	
1,665	57,7	74,07	1,233	1,8412		98,0	
1,670	57,9	74,51	1,244	1,8406		98,39	
1,675	58,2	74,97	1,256	1,8409		98,66	
1,680	58,4	75,42	1,267	1,8403		99,0	
1,685	58,7	75,86	1,278	1,8394		99,47	
1,690	58,9	76,30	1,289	1,8384		100,0	

ok. 330° pod ciśnieniem atmosferycznym, zestala się w temp. 10,49°; ma gęstość 1,834 i współczynnik załamania światła wynoszący 1,429. Z wodą tworzy hydraty: $H_2SO_4 \cdot H_2O$ wrzący w temp. 290°, zestalający się w temp. 8,62°, o gęstości 1,788 i współczynniku załamania światła 1,438; $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ wrzący w temp. 167°, zestalający się w temp. —38,9°, o gęstości 1,65 i współczynniku załamania światła 1,405; $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ zestalający się w temp. —24,5°.

Temperatury wrzenia, topnienia i krzepnięcia wodnych roztworów kwasu siarkowego

Gęstość	% H_2SO_4	Temperatury		
		wrzenia	topnienia	krzepnięcia
1,842			ciekły	—20
1,8380	95,3	297		
1,8325	92,8	280		
1,8240	90,4	264		
1,822			ciekły	—20
1,8130	88,7	257		
1,807			—6	—9
1,7985	86,6	241,5		
1,7900			8	4,9
1,7800	84,3	228		
1,767			6,5	1,6
1,7545	81,8	218		
1,749			4,5	—0,2
1,7400	80,6	209		
1,732			—8,5	—8,5
1,727			—7,7	—7,5
1,7185	78,9	203,5		
1,7120			ciekły	—20
1,7010	77,5	197		
1,691			ciekły	—20
1,6750	75,3	185,5		
1,671			ciekły	—20
1,6590	73,9	180		
1,6310	71,5	173		
1,6055	69,5	169		
1,5825	67,2	160		
1,5600	65,4	158,5		
1,5420	64,3	151,5		
1,4935	59,4	143		
1,4620	56,4	133		
1,4000	50,3	124		

Gęstość	% H_2SO_4	Temperatury °C		
		wrzenia	topnienia	krzepnięcia
1,3540	45,3	118,5		
1,3180	41,5	115		
1,2620	34,7	110		
1,2030	27,6	107		
1,1120	15,8	103,5		
1,0575	8,5	101,5		

Kwas siarkowy wyrabiany jest metodą komorową i kontaktową przez przemysł chemiczny. Wyrób kwasu tego w laboratorium nie opłaca się.

W handlu znajduje się kwas siarkowy 92%-owy (*Acidum sulfuricum crudum*) i kwas 94—98%-owy o gęstości 1,836—1,840 (*Acidum sulfuricum*).

Przez zmieszanie tego ostatniego z odpowiednią ilością dymiącego kwasu siarkowego otrzymujemy kwas siarkowy bezwodny (*monohydrat*).

Kwas siarkowy do celów analitycznych oczyszczamy przez destylację z aparatów zaopatrzonych w szlify szklane. Gdy destylację prowadzimy pod ciśnieniem atmosferycznym, wówczas kolbę pokrywamy izolacją azbestową, zmniejszającą straty ciepła. Destylację można też przeprowadzić w próżni. Pod ciśnieniem atmosferycznym używamy chłodnic powietrznych.

W celu uniknięcia ewentualnych zanieczyszczeń organicznych do kwasu dodajemy nieco kwasu chromowego.

Ciemny kwas siarkowy odbarwiamy dodając perhydrolu w ilościach 0,01—0,1 i 1% w zależności od stopnia zanieczyszczenia. Kwas odbarwia się też przez wprowadzenie gazowego dwutlenku siarki, który następnie usuwamy przez ogrzanie.

Analiza. Analityczny kwas siarkowy po odparowaniu i wyprażeniu nie powinien dawać więcej niż 0,5 mg% pozostałości ani śladu niebieskiego zabarwienia z dwufenyloaminą (NO_3 poniżej 0,2 mg%). 20 g kwasu ogrzane w temp. 100° z 0,01 g kodeiny nie powinno dawać zabarwienia zielonego lub czerwonego (poniżej 0,3 mg% Se). Kwas zalkalizowany wodorotlenkiem potasowym nie powinien powodować zżółknięcia odczynnika Nesslera (poniżej 0,4 mg% NH_4). Z rodankiem amonowym rozcieńczony kwas siarkowy powinien dawać tylko bladożółte zabarwienie (poniżej 0,1 mg% Fe). Rozcieńczony kwas nie powinien: dawać zmętnienia z azotanem srebrowym (poniżej 0,06 mg% Cl), a zadany nadmiarem octanu amonowego barwić się brunatno od siarkowodoru (poniżej 0,5 mg% metali ciężkich). Zawartość ołowiu oznaczana ditizonem nie powinna przekraczać 0,25 mg%, a zawartość arsenu 0,003 mg%. 20 g kwasu zmieszane z 39 ml wody nie powinno odbarwiać 0,5 ml 0,1n nadmanganianu potasowego.

Kwas siarkowy oznacza się alkalimetrycznie: miareczkuje się 10%-owy roztwór wodny kwasu 1n wodorotlenkiem potasowym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n wodorotlenku potasowego odpowiada 49,038 mg H_2SO_4.

37. Kwas nadsiarkowy *(Acidum persulfuricum)* $H_2S_2O_8$

$M = 194{,}14$

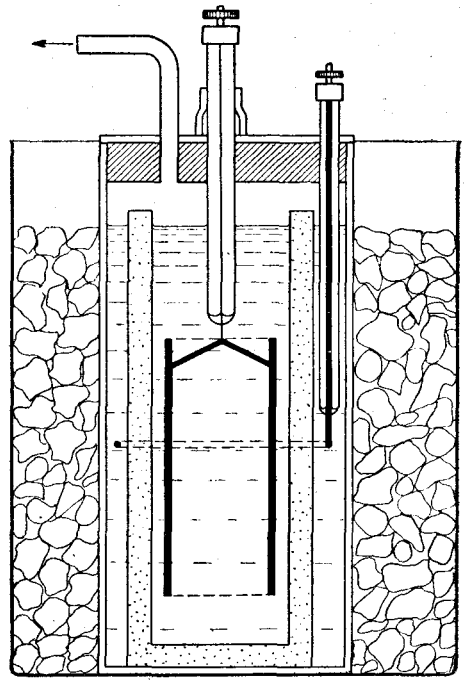
Własności. Higroskopijne kryształy topiące się z rozkładem w temp. 65°, rozpuszczalne w etanolu, eterze i stężonym kwasie siarkowym. Kwas ten jest głównie używamy w roztworach wodnych, powoli rozkładających się w temperaturze pokojowej.

Otrzymywanie (I)

$$2H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_8 + H_2$$

Kwas nadsiarkowy otrzymujemy przez elektrolizę kwasu siarkowego. Elektrolizę przeprowadza się w aparacie przedstawionym na rysunku 165.

Aparat składa się z cylindra szklanego, o wysokości 14 cm, średnicy 7 cm, zamkniętego doszlifowanym korkiem szklanym z trzema otworami. Przez jeden z nich przechodzi rurka odprowadzająca tworzące się gazy; dwa pozostałe służą do przeprowadzenia elektrod wtopionych w rurki szklane. Wewnątrz cylindra znajduje się diafragma porcelanowa, wypełniająca prawie cały cylinder, tak że pozostaje nieduża przestrzeń między jej ścianami a ścianami cylindra i między korkiem szklanym. Wewnątrz diafragmy znajduje się platynowa katoda w postaci blaszki zgiętej cylindrycznie. Anodą jest gruby drut platynowy o powierzchni 2,5 cm^2, zgięty w pętlę obejmującą z zewnątrz środkową część diafragmy. Diafragmę wypełniamy 110 ml kwasu zawierającego 400 g kwasu siarkowego w 1 l roztworu (reszta — woda destylowana).



Rys. 165. Otrzymywanie kwasu nadsiarkowego

Przestrzeń między diafragmą a cylindrem wypełniamy 70 ml kwasu składającego się z 500 g kwasu siarkowego w 1 l roztworu (reszta — woda).

Anodę zawsze wyżarzamy przed elektrolizą. Cylinder umieszczamy w lodzie i przez aparat przepuszczamy prąd 2—3 A przez 13 godz.

Oddzielamy płyn anodowy o objętości ok. 58 ml. Płyn ten zwykle w 1 l zawiera 129 g kwasu siarkowego i 510 g kwasu nadsiarkowego. Sprawdzić to

można miareczkując płyn 1n wodorotlenkiem sodowym oraz miareczkując kwas nadsiarkowy,

Płyn anodowy w temp. 0° zadajemy obliczoną ilością węglanu barowego w moździerzu porcelanowym. Ilość ta powinna zneutralizować wszystek kwas siarkowy płynu. Mieszaninę rozcieramy, odsączamy siarczan barowy przez lejek ze szkła porowatego. Płyn zawiera ok. 519 g kwasu nadsiarkowego w 1 l; nie powinien zawierać baru i kwasu siarkowego; ma on gęstość ok. 1,3. W płynie tym oznaczamy kwas nadsiarkowy i używamy go do reakcji chemicznych.

Otrzymywanie (II)

$$2HSO_3Cl + H_2O_2 \longrightarrow H_2S_2O_8 + 2HCl$$

Do 233 g czystego kwasu chlorosulfonowego ochładzanego lodem z solą wkraplamy powoli, mieszając, 34 g bezwodnego dwutlenku wodoru. Gdy przestanie się wydzielać chlorowodór z cieczy, wówczas podgrzewamy ją wolno do temp. 20° i usuwamy z niej rozpuszczony chlorowodór za pomocą próżni. Ciecz pozostawiamy na przeciąg dnia w lodówce do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy i suszymy je w próżni. Wydajność 60%.

Analiza. Ilość kwasu nadsiarkowego w roztworze określamy jodometrycznie. 1 g roztworu kwasu w kolbie ze szklanym korkiem zadajemy 50 ml 10%-owego roztworu jodku potasowego i 10 ml kwasu siarkowego o gęstości 1,11. Kolbkę zatykamy korkiem, wstrząsamy co pewien czas, zostawiamy na 3 godz w ciemnym miejscu. Płyn dopełniamy wodą do 100 ml i miareczkujemy go 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 9,709 mg kwasu nadsiarkowego.

38. Kwas nadtlenosiarkowy *(Acidum peroxymonosulfuricum)* H_2SO_5

[Kwas Caro]

$M = 114{,}08$

Własności. Bezbarwne kryształy topiące się z rozkładem w temp. 45°, rozpuszczalne w kwasie fosforowym, powoli rozkładające się pod wpływem zimnej wody.

Otrzymywanie (I)

$$K_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow H_2SO_5 + K_2SO_4$$

10 g nadsiarczanu potasowego rozcieramy w moździerzu porcelanowym z 20 g stężonego kwasu siarkowego i odstawiamy na 1 godz. Mieszaninę wlewamy do lodu i, mieszając, dodajemy fosforanu jednobarowego, aby wytrącić kwas siarkowy. Płyn odsączamy od siarczanu barowego, umieszczamy w kolbce destylacyjnej zatkanej korkiem z kapilarą, łączymy kolbkę z pompą próżniową i przesysamy przez płyn powietrze, aż ten straci woń ozonu. Płyn rozcieńczamy do objętości 1,5 l wodą i miareczkujemy w nim H_2SO_5. Zawiera on ślady baru oraz nieco kwasu fosforowego.

Otrzymywanie (II)

Do moździerza porcelanowego chłodzonego lodem z solą wlewamy 200 g stężonego kwasu siarkowego i w temp. 0—15° dodajemy porcjami w ciągu 1 godz 180 g sproszkowanego nadsiarczanu potasowego, rozcierając dokładnie każdą porcję z kwasem. Masę rozcieramy tak długo, aż próbka jej rozpuszczona w wodzie, zneutralizowana węglanem sodowym i ogrzana z aniliną nie wykaże pomarańczowej barwy. Przed użyciem otrzymaną masę rozcieramy i rozpuszczamy w wodzie z lodem w temp. 0°, po czym neutralizujemy węglanem sodowym. W płynie tym oznaczamy H_2SO_5.

Otrzymywanie (III)

$$H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_5 + H_2O$$

W mieszaninie lodu i soli silnie oziębiamy 100 g 5%-owego nadtlenku wodoru i powoli, mieszając, w temp. 0° wkraplamy 500 g 98—99%-owego kwasu siarkowego. W płynie oznaczamy H_2SO_5.

Otrzymywanie (IV)

$$HSO_3Cl + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_5 + HCl$$

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne umieszczamy 116,52 g kwasu chlorosulfonowego, silnie oziębiamy go lodem z solą i w temp. 0° powoli wkraplamy 34 g bezwodnego nadtlenku wodoru. Płyn krzepnie na krystaliczną masę kwasu nadtlenosiarkowego, którą sączymy przez lejek ze szkła porowatego i suszymy na talerzu z glinki porowatej w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Analiza. Kwas nadtlenosiarkowy oznacza się manganometrycznie. W kolbce ze szklanym korkiem umieszcza się próbkę badanego kwasu nadtlenosiarkowego zmieszaną z 5 ml wody i dodaje do niej 30 ml świeżo mianowanego roztworu siarczanu żelazawego (30 g krystalicznego siarczanu żelazawego rozpuszcza się na gorąco w 100 ml kwasu siarkowego i 400 ml wody, płyn miareczkuje się 0,1n nadmanganianem potasowym) i 200 ml gorącej destylowanej wody. Kolbę korkuje się, wstrząsa, chłodzi, następnie roztwór miareczkuje się 0,1n nadmanganianem potasowym; najlepiej wykonuje się to w atmosferze dwutlenku węgla. 1 ml 0,1n nadmanganianu potasowego odpowiada 5,704 mg H_2SO_5.

39. Selen *(Selenium)* Se_8

$M = 633{,}60$

Własności. Selen występuje w kilku odmianach. Selen bezpostaciowy jest czerwonym proszkiem nierozpuszczalnym w wodzie, prawie nierozpuszczalnym w etanolu, trudno rozpuszczalnym w dwusiarczku węgla, rozpuszczalnym w stężonym kwasie siarkowym. Selen wrze w temp. 688° pod ciśnieniem

atmosferycznym. Gęstość jego wynosi 4,26. Selen ten stopiony w temp. 40—50° przechodzi w selen szklisty czerwony lub szary, rozpuszczalny w dwusiarczku węgla, o gęstości 4,28. W temperaturze 200° odmiana ta przechodzi z kolei w selen metaliczny, nierozpuszczalny w dwusiarczku węgla. Jest to krystaliczny szary proszek, topiący się w temp. 217°, o gęstości 4,79. Istnieje jeszcze odmiana krystaliczna selenu jednoskośnego — czerwona, topiąca się w temp. 170—180°, rozpuszczalna w dwusiarczku węgla, o gęstości 4,28.

Otrzymywanie

Selen otrzymywany jest w przemyśle ze szlamu komorowego przy otrzymywaniu kwasu siarkowego metodą komorową. Szlam po zmieszaniu z kwasem siarkowym jest utleniany stężonym kwasem azotowym na gorąco. Następnie rozcieńcza się go wodą i sączy. Przesącz miesza się z $^1/_4$ obj. stężonego kwasu solnego i gotuje dopóty, dopóki tworzy się chlor, aby zamienić kwas selenowy w kwas selenawy. Odparowuje się płyn do $^1/_4$ obj., po ochłodzeniu sączy i z przesączu strąca selen, przepuszczając dwutlenek siarki. Selen ten po wysuszeniu oczyszcza się przez destylację.

Selen można też wydzielić z przemytego szlamu komorowego, gotując ten szlam z roztworem cyjanku sodowego tak długo, aż osad straci czerwonawą barwę. Osad odsączamy i wygotowujemy go z wodą. Przesącze zawierające selenocyjanek sodowy zagęszczamy i chłodzimy, po czym wytrącamy z nich czerwony selen kwasem solnym:

$$Se + NaCN \longrightarrow NaSeCN$$

$$NaSeCN + HCl \longrightarrow Se + NaCl + HCN$$

W podobny sposób otrzymuje się selen ze szlamu anodowego, powstającego przy elektrolitycznym otrzymywaniu metali (miedzi).

Selen można wytrącić z roztworów kwasu selenawego również kwaśnym siarczynem sodowym, siarczkiem amonowym, chlorkiem cynawym. Hydrazyna wytrąca selen z roztworów kwasu selenowego i selenawego.

Selen oczyszczamy przez utlenienie kwasem azotowym. Po odparowaniu sublimuje powstały dwutlenek selenu, który rozpuszczamy w wodzie, wytrącamy ślady wytworzonego kwasu siarkowego wodorotlenkiem barowym, sączymy i z przesączu wytrącamy selen dwutlenkiem siarki.

40. Dwutlenek selenu *(Selenium bioxydatum)* SeO_2

$$M = 111{,}20$$

Własności. Bezbarwny, krystaliczny proszek o gęstości 3,95, topiący się w temp. 340°, sublimujący w temp. 315—317°. 100 ml wody w temp. 14° rozpuszcza 38,4 g dwutlenku selenu; 100 ml wody w temp. 65° rozpuszcza

82,5 g. W roztworze powstaje kwas selenawy (*Acidum selenosum*) H_2SeO_3, który po zatężeniu krystalizuje w bezbarwnych sześciokątnych kryształach o gęstości 3,004. Dwutlenek selenu rozpuszcza się w: etanolu (6,67%), acetonie (4,35%), kw. sie octowym (1,11%), rozpuszcza się też w benzenie i dioksanie.

Otrzymywanie (I)

$$Se_8 + 32HNO_3 \longrightarrow 8H_2SeO_3 + 32NO_2 + 8H_2O$$

$$H_2SeO_3 \longrightarrow SeO_2 + H_2O$$

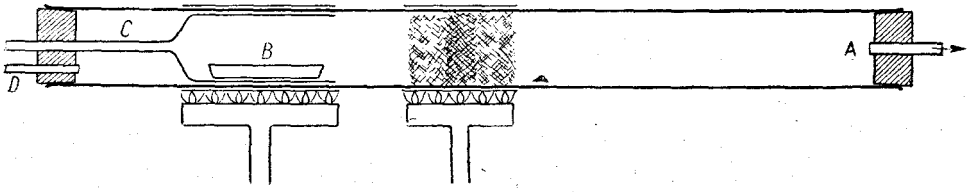
Na łaźni piaskowej umieszczamy zlewkę z porcelany lub szkła trudno topliwego, zawierającą 200 ml stężonego kwasu azotowego. Kwas ogrzewamy i powoli, porcjami, dodajemy przy mieszaniu 120 g sproszkowanego selenu. Selen rozpuszcza się w kwasie, przy czym wydzielają się brunatne tlenki azotu. Powstały roztwór odparowujemy do sucha i ogrzewamy (150°) tak długo, aż ustanie wydzielanie się, z białej pozostałości, par wody i kwasu azotowego. Pozostałość waży 152—156 g.

Otrzymany dwutlenek selenu można oczyścić przez sublimację.

Otrzymywanie (II)

$$Se_8 + 8O_2 \longrightarrow 8SeO_2$$

Dwutlenek selenu otrzymujemy przez spalenie selenu w tlenie. Aparat składa się z rury ze szkła trudno topliwego, o średnicy 50 mm, długości



Rys. 166. Otrzymywanie dwutlenku selenu

150—200 cm, zatkanej z obu stron korkami kauczukowymi. Wewnątrz rury znajduje się szklana rura *B*, o średnicy 45 mm, długości 36 cm, wewnątrz której umieszczona jest porcelanowa łódka z selenem do spalenia. Rura ta zwęża się w przewód szklany *C* przechodzący przez korek, którym doprowadzany jest suchy tlen, potrzebny do spalenia selenu. W korku znajduje się druga rurka szklana *D*, doprowadzająca powolny strumień suchego powietrza, nie pozwalający na sublimację powstałego dwutlenku selenu do tylnej części rury. Przed rurą *B* znajduje się warstwa 6 cm azbestu, stanowiąca luźny

korek, potem warstwa 1,5 cm platynowanego azbestu (20%-owego) i druga warstwa 6 cm azbestu (zatyczka.) Te miejsca rury, gdzie znajduje się czółenko z selenem i zatyczka z azbestu, owijamy bibułą azbestową i nakładamy na nie kawałki rury mosiężnej.

Do czółenka wsypujemy 30 g selenu. Następnie silnie ogrzewamy, do temp. 500°, część rury zawierającej zatyczkę z azbestu, przepuszczając rurką *C* powolny strumień suchego tlenu, a rurką *D* powolny strumień suchego powietrza. Następnie powoli podgrzewamy część rury zawierającą selen. Selen najpierw topi się, a w temp. 500° zapala się i płonie niebieskim płomieniem, tworząc dymy dwutlenku selenu. Regulujemy dopływ tlenu, aby selen spalał się równo. W zimnej części rury, za azbestem, na ściankach zaczyna krystalizować wysublimowany dwutlenek selenu. Po zupełnym spaleniu selenu aparat chłodzimy w powolnym strumieniu tlenu i wyjmujemy z niego nagromadzony dwutlenek selenu. Wydajność 90—96%.

Analiza. W roztworach wodnych kwas selenawy oznaczamy grawimetrycznie jako selen. Próbkę zawierającą 0,1—0,5 g dwutlenku selenu dopełniamy do 100 ml wodą, zakwaszamy 10 ml 25%-owego kwasu solnego, podgrzewamy do temp. 40° i dodajemy 10%-owego hydratu hydrazyny, przepuszczając przez płyn dwutlenek siarki dopóty, dopóki wytrąca się selen. W końcu gotujemy płyn pod chłodnicą zwrotną, w celu usunięcia nadmiaru dwutlenku siarki i osadzenia szarego selenu. Odstawiamy na 4 godz, sączymy przez zważony tygiel z płytką ze szkła porowatego (G4), przemywamy 1n HCl, alkoholem i eterem, suszymy w eksykatorze próżniowym i ważymy. Ciężar selenu pomnożony przez 1,405 daje nam ciężar SeO_2.

41. Azot *(Nitrogenium)* N_2

$M = 28{,}02$

Własności. Bezwonny, bezbarwny, niepalny gaz, słabo rozpuszczalny w wodzie (w temp. 0° 2,33 ml w 100 ml wody; w temp. 45° tylko 1,02 ml) i w etanolu. Gaz skrapla się w temp. —195,8° i zestala w temp. —209,86°. Gęstość w stanie ciekłym wynosi 0,808. 1 ml gazu w temp. 0° i pod ciśn. 760 mmHg waży 1,2506 mg.

Otrzymywanie (1)

$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow N_2 + NaCl + 2H_2O$$

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 53,4 g chlorku amonowego, 69 g azotynu sodowego i 300 ml wody. Kolbę korkujemy i powoli ogrzewamy. Wydziela się azot, który przepuszczamy przez płuczkę z nasyconym roztworem nadmanganianu potasowego, pochłaniającym ślady tlenków azotu, następnie suszymy azot przepuszczając go przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym i wieżę z chlorkiem wapniowym. Ślady tlenu usuwamy z gazu przepuszczając

go przez płuczkę z płynem Fiesera. W sumie wytwarza się do 22,4 l azotu. Zamiast mieszać azotyn sodowy z chlorkiem amonowym możemy wkraplać go w roztworze wodnym do gorącego roztworu NH_4Cl.

Otrzymywanie (II)

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_2 \longrightarrow 2N_2 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

100 g sproszkowanego azotynu sodowego i 100 g sproszkowanego siarczanu amonowego mieszamy z 400 ml gliceryny i 600 ml wody. Mieszaninę ogrzewamy w kolbie w temp. 96°. Wydziela się azot, który oczyszczamy alkalicznym nasyconym roztworem nadmanganianu potasowego w płuczce i zbieramy w gazometrze nad wodą. Ślady tlenu można usunąć z gazu przepuszczając go przez długą, 40 cm, rurę ze szkła trudno topliwego ze zwitkami zredukowanej gęstej siatki miedzianej (przez zanurzenie rozżarzonych kawałków w metanolu) ogrzanej do ciemnego żaru.

Otrzymywanie (III)

$$3NaOBr + 2NH_4Cl + 2NaOH \longrightarrow N_2 + 3NaBr + 2NaCl + 5H_2O$$

Do ochłodzonego lodem w temp. 0° roztworu 600 g wodorotlenku sodowego w 1000—1500 ml wody wkraplamy, przy mieszaniu, 75 g bromu, uważając, aby temperatura nie podniosła się powyżej 0°. Do otrzymanego roztworu podbrominu sodowego dodajemy 15 g chlorku amonowego. Płyn umieszczamy w kolbie destylacyjnej, ogrzewamy wolno na łaźni wodnej i zbieramy w gazometrze wydzielony azot.

Otrzymywanie (IV)

W kolbie destylacyjnej umieszczamy mieszaninę 185 g chlorku amonowego, 185 g sproszkowanego azotynu sodowego, 95 g sproszkowanego dwuchromianu potasowego i 900 ml wody i mieszaninę powoli ogrzewamy. Tworzy się azot, który przemywamy w płuczce z roztworem 5 cz. nasyconego roztworu dwuchromianu potasowego i 1 cz. stężonego kwasu siarkowego. Azot można również otrzymać przez gotowanie w kolbie pod chłodnicą zwrotną 2 moli chlorku amonowego z 1 molem dwuchromianu potasowego z wodą. Azot odprowadzamy rurką w korku zatykającym od góry chłodnicę zwrotną. Pozbawiamy go śladu tlenków azotu przepuszczając przez płuczkę ze stężonym roztworem siarczanu żelazawego.

Otrzymywanie (V)

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

Strumień powietrza przepuszczamy przez płuczkę ze stężonym amoniakiem. Powietrze nasycone amoniakiem wprowadzamy do rury (długości 40 cm) ze szkła trudno topliwego, wypełnionej zwitkami zredukowanej gęstej siatki

miedzianej i ogrzanej do ciemnego żaru. Z gazu wypływającego z rury usuwamy ślady amoniaku, przepuszczając go przez płuczkę z 20%-owym kwasem siarkowym; następnie suszymy gaz przepuszczając go przez wieżę ze stałym wodorotlenkiem potasowym i przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym, a wreszcie przez rurkę z kawałkami pumeksu i z pięciotlenkiem fosforu.

Otrzymywanie (VI)

W przemyśle chemicznym otrzymujemy azot przez frakcjonowanie skroplonego powietrza. Azot ten zawiera tlen, niekiedy — dwutlenek węgla i parę wodną, oczywiście, obok gazów szlachetnych. Sprzedawany jest w butlach stalowych, sprężony pod ciśn. 130—150 atm. Tlen z azotu tego możemy usunąć przepuszczając gaz przez rurkę szklaną wypełnioną zwitkami zredukowanej gęstej siatki miedzianej i ogrzaną do czerwoności lub przez rurę ze zredukowaną sproszkowaną miedzią, otrzymaną przez prażenie tlenku miedziowego w strumieniu wodoru.

Azot możemy też uwalniać od tlenu przepuszczając gaz przez płuczkę z płynem Fiesera lub z alkalicznym roztworem pirogalolu. Płyn ten otrzymujemy przez zmieszanie 500 ml roztworu 3 cz. wag. wodorotlenku potasowego w 2 cz. wody z 100 ml roztworu 1 cz. pirogalolu w 3 cz. wody. 1 ml tego płynu pochłania 15 ml tlenu.

Analiza. Tlen w azocie określa się gazometrycznie przez absorbowanie go alkalicznym roztworem pirogalolu. Dwutlenek węgla i wodę można oznaczyć wagowo, przepuszczając wolno gaz przez zważone rurki absorpcyjne wypełnione kawałkami pumeksu i pięciotlenkiem fosforu — dla chwytania wody, a kawałkami stopu wodorotlenku sodowego z azbestem — dla dwutlenku węgla.

Azot możemy oznaczyć poddając go, po zmieszaniu z nadmiarem odmierzonego tlenu, w absorpcyjnej biurecie gazowej wyładowaniom elektrycznym. Azot spala się wtedy na tlenki azotu, które absorbujemy 20%-owym wodorotlenkiem potasowym.

Rozżarzona mieszanina 1 cz. magnezu, 5 cz. świeżo prażonego wapna i 0,25 cz. sodu pochłania azot i może być też używana do gazometrycznego oznaczania tego gazu.

42. Amoniak *(Ammonia)* NH_3

$M = 17{,}03$

Własności. Bezbarwny gryzący gaz, dobrze rozpuszczalny w wodzie (w temp. 0° 100 ml wody pochłania 89,9 amoniaku; w temp. 100° tylko 7,4 g), etanolu (w temp. 20° 100 ml pochłania 13,2 g amoniaku), eterze i w wielu innych rozpuszczalnikach organicznych. Amoniak skrapla się w temp. —33,35° i zestala w temp. —77,7°. Ciekły amoniak ma gęstość 0,817. 1 ml amoniaku gazowego w temp. 0° pod ciśn. 760 mmHg waży 0,7710 mg. Ciekły amoniak ma współczynnik załamania światła 1,325. Amoniak w roztworach zachowuje się jak zasada (*Ammonium hydroxydatum solutum*).

Gęstość (G) wodnych roztworów amoniaku w temp. 15°

G	% NH_3	1 l zawiera g NH_3	Poprawka gęstości na ±1°
1,000	0,00	0,0	0,00018
0,998	0,45	4,5	0,00018
0,996	0,91	9,1	0,00019
0,994	1,37	13,6	0,00019
0,992	1,84	18,2	0,00020
0,990	2,31	22,9	0,00020
0,988	2,80	27,7	0,00021
0,986	3,30	32,5	0,00021
0,984	3,80	37,4	0,00022
0,982	4,30	42,2	0,00022
0,980	4,80	47,0	0,00023
0,978	5,30	51,8	0,00023
0,976	5,80	56,6	0,00024
0,974	6,30	61,4	0,00024
0,972	6,80	66,1	0,00025
0,970	7,31	70,9	0.00025
0,968	7,82	75,7	0,00026
0,966	8,33	80,5	0,00026
0,964	8,84	85,2	0,00027
0,962	9,35	89,9	0,00028
0,960	9,91	95,1	0,00029
0,958	10,47	100,3	0,00030
0,956	11,03	105,4	0,00031
0,954	11,60	110,7	0,00032
0,952	12,17	115,9	0,00033
0,950	12,74	121,0	0,00034
0,948	13,31	126,2	0,00035
0,946	13,88	131,3	0,00036
0,944	14,46	136,5	0,00037
0,942	15,04	141,7	0,00038
0,940	15,63	146,9	0,00039
0,938	16,22	152,1	0,00040
0,936	16,82	157,4	0,00041
0,934	17,42	162,7	0,00041
0,932	18,03	168,0	0,00042
0,930	18,64	173,4	0,00042
0,928	19,25	178,8	0,00043
0,926	19,87	184,2	0,00044
0,924	20,49	189,3	0,00045
0,922	21,12	194,7	0,00046
0,920	21,75	200,1	0,00047
0,918	22,39	205,6	0,00048
0,916	23,03	210,9	0,00049
0,914	23,68	216,3	0,00050
0,912	24,33	221,9	0,00051
0,910	24,99	227,4	0,00052

G	% NH_3	1 l zawiera g NH_3	Poprawka gęstości na $\pm 1^\circ$
0,908	25,65	232,9	0,00053
0,906	26,31	238,3	0,00054
0,904	26,98	243,9	0,00055
0,902	27,65	249,4	0,00056
0,900	28,33	255,0	0,00057
0,898	29,01	260,5	0,00058
0,896	29,69	266,0	0,00059
0,894	30,37	271,5	0,00060
0,892	31,05	277,0	0,00060
0,890	31,75	282,6	0,00061
0,888	32,50	288,6	0,00062
0,886	33,25	294,6	0,00063
0,884	34,10	301,4	0,00064
0,882	34,95	308,3	0,00065

Otrzymywanie (I)

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Lasujemy 120 g wapna palonego 40 ml wody. Powstały proszek wodorotlenku wapniowego mieszamy ze 100 g chlorku amonowego w małych kawałkach, wsypujemy do kolby do wydzielania gazów i zalewamy 200 ml wody. Kolbę zatykamy korkiem z rurką do odprowadzania gazu i ogrzewamy ją wolno. Wydziela się gazowy amoniak, który suszymy w wieżach z granulowanym wodorotlenkiem potasowym i z kawałkami wapna palonego. Wydzielony amoniak możemy zbierać w gazometrze nad rtęcią bądź nad stężonym 30%-owym roztworem wodorotlenku potasowego. Możemy z niego przyrządzać roztwory wodne, benzenowe, eterowe i etanolowe.

Siarkocyjanek amonowy pochłania amoniak wówczas, gdy przepuszczamy go nad nim. Po podgrzaniu oddaje on amoniak z powrotem w postaci czystej. Również nasycony wodny roztwór chlorku amonowego pochłania amoniak, a ogrzany — oddaje go z powrotem.

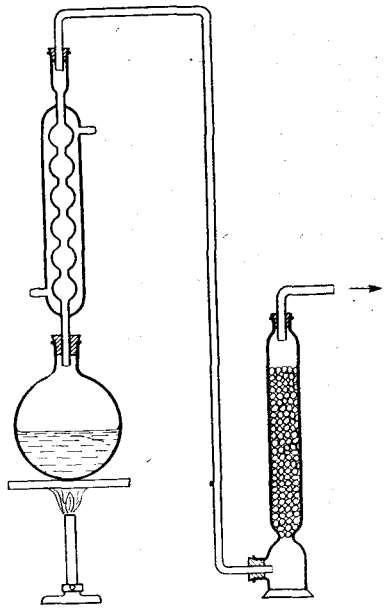
Amoniak gazowy można otrzymać ze stężonego wodnego roztworu amoniaku ogrzewając roztwór do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Wydzielający się amoniak odprowadzamy rurką założoną na chłodnicę zwrotną i ewentualnie suszymy go wodorotlenkiem sodowym i wapnem palonym.

Nasycony roztwór chlorku wapniowego też pochłania amoniak i oddaje go po ogrzaniu.

W kolbie do wydzielania gazów ogrzewamy 100 g sproszkowanego chlorku amonowego z 200 g sproszkowanego gaszonego wapna. Wydziela się amoniak.

Otrzymywanie (II)

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 200 g zlasowanego wapna palonego, 80 ml wody oraz 130 g chlorku amonowego, 70 g siarczanu amonowego w 160 ml wody. Mieszaninę ogrzewamy i wydzielający się amoniak wprowadzamy do 210 ml wody z lodem, chłodzonej lodem. Kolbę ogrzewamy dopóty,



Rys. 167. Otrzymywanie amoniaku

dopóki wydziela się gaz. Gaz wpuszczamy za pomocą odwróconego lejka dużą powierzchnią na powierzchnię wody, aby, wskutek dużej rozpuszczalności amoniaku w wodzie, woda nie była wessana do kolby.

Otrzymywanie (III)

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

Na skalę techniczną otrzymujemy tani amoniak katalitycznie, w reakcji wysokociśnieniowej azotu z wodorem wobec katalizatorów żelazowych. Amoniak ten jest sprzedawany skroplony w butlach stalowych. Jest on dostatecznie czysty i może być używany bez oczyszczania do większości reakcji chemicznych. Możemy go oczyścić przepuszczając przez płuczkę z niewielką ilością $40^0/_0$-owego wodorotlenku potasowego i osuszyć w wieżach z granulowanym wodorotlenkiem sodowym oraz wapnem palonym.

Analiza. Ślady amoniaku wykrywamy w gazach za pomocą bagietki zmoczonej stężonym kwasem solnym, która dymi wobec amoniaku. Bibuła zmoczona odczynnikiem Nesslera żółknie wobec amoniaku

Z wodnych roztworów można usunąć ilości śladowe amoniaku fosforanem magnezowym

$MgHPO_4$ lub permutytem przemytym rozcieńczonym kwasem octowym. Amoniak z roztworu można też usunąć wymiennikami jonowymi.

W roztworach wodnych oznaczamy amoniak miareczkując go 0,1n kwasem solnym wobec czerwieni metylowej. 1 ml 0,1n kwasu odpowiada 1,7034 mg amoniaku.

Wodny roztwór amoniaku do analizy powinien zawierać nie więcej niż 2,5 mg% suchej pozostałości suszonej w temp. 105°. Ilość chloru oznaczana zmętnieniem płynu z azotanem srebrowym nie powinna przekraczać 0,2 mg%.

Amoniak po zagęszczeniu i utlenieniu wodą bromową nie powinien: zawierać więcej niż 2 mg% SO_4 (oznaczonego zmętnieniem roztworu z bromkiem barowym), dawać osadu z wodą barytową (nie wyżej 15 mg% CO_3), zawierać zasad pirydynowych powyżej 0,2% (oznaczanych kolorymetrycznie bromocyjanem i β-naftyloaminą), PO_4 powyżej 0,5 mg% (określanych kolorymetrycznie mieszanką molibdenową), siarkowodoru powyżej 0,025 mg% (oznaczanego kolorymetrycznie po dodaniu octanu ołowiawego), Mg powyżej 0,8 mg% (oznaczanego kolorymetrycznie żółcienią tytanową i wodorotlenkiem sodowym), wapnia powyżej 0,9 mg% (oznaczanego zmętnieniem wywołanym przez szczawian amonowy), metali ciężkich powyżej 0,4 mg% (Pb oznaczanego kolorymetrycznie ściemnieniem płynu wywołanym przez siarkowodór) oraz powyżej 0,1 mg% żelaza (oznaczanego kolorymetrycznie rodankiem amonowym). 8,8 ml amoniaku zakwaszone 50 ml kwasu siarkowego o gęstości 1,11 gotowane z 0,1 ml 0,1n nadmanganianu potasowego nie powinno go odbarwić.

Wodny roztwór amoniaku rozpuszcza kwas krzemowy ze szkła, należy go więc przechowywać we flaszkach pokrytych warstwą cerezyny.

43. Chlorek amonowy *(Ammonium chloratum)* NH_4Cl

[Salmiak]

$M = 53{,}50$

Własności. Chlorek amonowy, zwany również salmiakiem, tworzy bezbarwne kryształy o ostrym kwaskowym smaku, dobrze rozpuszczalne w wodzie (w 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 29,7 g tej soli, w temp. 100° — 75,8 g) i amoniaku, trudno rozpuszczalne w etanolu (w temp. 19° 0,6 g NH_4Cl w 100 ml).

Sól ta ma gęstość 1,536; w temp. 350° dysocjuje na składniki; sublimuje w temp. 520°. W chloroformie, eterze i benzenie sól ta nie rozpuszcza się.

Gęstość (*G*) roztworów wodnych chlorku amonowego w temp. 15°

% NH_4Cl	*G*	% NH_4Cl	*G*	% NH_4Cl	*G*
1	1,00316	10	1,03081	19	1,05648
2	1,00632	11	1,03370	20	1,05929
3	1,00948	12	1,03658	21	1,06204
4	1,01268	13	1,03947	22	1,06479
5	1,01580	14	1,04325	23	1,06754
6	1,01880	15	1,04524	24	1,07029
7	1,02180	16	1,04805	25	1,07304
8	1,02481	17	1,05086	26	1,07575
9	1,02781	18	1,05367	26,3	1,07658

Otrzymywanie (I)

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

Roztwór amoniaku (860 ml $10^0/_0$-owego NH_3aq i 860 ml H_2O) neutralizujemy kwasem solnym (ok. 600 ml $35^0/_0$-owego HClaq z 350 ml H_2O). Powstały roztwór zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy na przeciąg doby i sączymy wydzielone kryształy przemywając je niewielką ilością wody ż lodem, po czym suszymy.

Chlorek amonowy otrzymujemy przez nasycenie do neutralizacji $10^0/_0$-owego kwasu solnego gazowym amoniakiem, chłodząc płyn lodem. Amoniak wprowadzamy na powierzchnię kwasu dużą powierzchnią za pomocą odwróconego lejka szklanego, połączonego rurką kauczukową z wentylem butli z amoniakiem. Otrzymany roztwór chlorku amonowego zatężamy do krystalizacji.

Chlorek amonowy możemy stopić pod ciśnieniem.

Otrzymywanie (II)

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaCl \longrightarrow 2NH_4Cl + Na_2SO_4$$

W retorcie porcelanowej umieszczamy mieszaninę 132 g sproszkowanego suchego siarczanu amonowego z 130—150 g zmielonej soli kuchennej. Retortę umieszczamy w piecu gazowym lub elektrycznym, łączymy z odbieralnikiem (kolbą ze szkła Pyrex lub Duran) chłodzonym wodą i silnie ogrzewamy. Do odbieralnika sublimuje chlorek amonowy.

Otrzymywanie (III)

$$CaCl_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4Cl + CaSO_4$$

Do wodnego roztworu 294 g dwuwodnego chlorku wapniowego w 700 ml wody, mieszając, dolewamy roztwór 164 g siarczanu amonowego w 500 ml wody. Powstaje osad siarczanu wapniowego. Płyn gotujemy 1 godz, odstawiamy na noc, sączymy i przemywamy wodą. W razie obecności wapnia w przesączu dodajemy jeszcze nieco roztworu siarczanu amonowego, aby go wytrącić; płyn sączymy i odparowujemy do krystalizacji. Otrzymany chlorek amonowy oczyszczamy przez krystalizację, bądź przez sublimację z retorty porcelanowej.

Chlorek amonowy otrzymywany jest masowo w przemyśle chemicznym, często jako produkt odpadkowy. Produkt ten zwykle jest bardzo zanieczyszczony. Zawiera on często żelazo.

Żelazo usuwamy dodając wody chlorowej lub chloru do wodnego nasyconego roztworu soli, aż płyn będzie miał silną woń chloru. Płyn alkalizujemy amoniakiem i odsączamy wytrącony osad wodorotlenku żelazowego i innych zanieczyszczeń. Przesącz zagęszczamy, chłodzimy i odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco wodą i krystalizujemy z wody.

Jeśli chlorek amonowy nie zawiera soli metali, możemy go oczyścić w sposób następujący: 100 g surowego produktu rozpuszczamy w 125 ml wrzącej wody i sączymy na gorąco, przesącz gotujemy z 10 ml kwasu azotowego (o gęstości 1,4) tak długo, aż przestaną się wydzielać kwaśne pary. Płyn chłodzimy i odsączamy wydzielone kryształy czystego chlorku amonowego, który krystalizujemy z wody.

Analiza. Grupę amonową w chlorku amonowym można oznaczyć acydymetrycznie. W aparacie destylacyjnym destyluje się z parą wodną próbkę preparatu, zadaną stężonym wodorotlenkiem sodowym w nadmiarze, do odmierzonej ilości 0,1n kwasu solnego. Po destylacji miareczkujemy nadmiar niezwiązanego kwasu 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec czerwieni metylowej.

1 ml 0,1n HCl odpowiada 1,7034 *mg* NH_3. Roztwór chlorku amonowego można też miareczkować wobec fenoloftaleiny, dodając neutralnej formaliny w nadmiarze.

Chlorek amonowy do analizy powinien zawierać nie więcej niż: 5 mg% pozostałości nierozpuszczalnej w wodzie (suszonej w temp. 105°), 5 mg% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym, 7 mg% wolnego HCl (miareczkowanego 0,1n NaOH wobec czerwieni metylowej), 2 mg% SO_4, 0,6 mg% NO_3, 0,3 mg% PO_4, 0,5 mg% ClO_3 (nie powoduje zniebieszczenia roztworu ZnJ_2 ze skrobią), 1 mg% J (nie powoduje zniebieszczenia chloroformu po dodaniu $NaNO_2$ i HCl), 0,9 mg% Pb, 0,5 mg% Fe, 0,1 mg% Ca oraz Mg, 5 mg% SCN (nie barwi się na czerwono od $FeCl_3$), 0,05 mg% As. Nie powinien też zawierać aniliny i pirydyny.

44. Bromek amonowy *(Ammonium bromatum)* NH_4Br

$M = 97{,}96$

Własności. Bezbarwne, nieco higroskopijne kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie (100 g wody w temp. 0° rozpuszcza 59,8 g tej soli, w temp. 100° — 145,6 g), nieco rozpuszczalne w alkoholu, eterze i acetonie oraz w ciekłym amoniaku. Związek sublimuje w temp. 542° i wrze w próżni. Gęstość 2,548.

Gęstość (*G*) roztworów wodnych bromku amonowego w temp. 18°

%	*G*	%	*G*	%	*G*
1	1,0043	8	1,0451	22	1,1352
2	1,0100	10	1,0572	26	1,1635
4	1,0215	14	1,0822	30	1,1933
6	1,0332	18	1,1081	34	1,2247

Otrzymywanie (I)

$$8NH_4OH + 3Br_2 \longrightarrow 6NH_4Br + N_2 + 8H_2O$$

W kolbie chłodzonej lodem umieszczamy 520—530 g 20%-owego roztworu amoniaku, zatykamy ją korkiem z wkraplaczem i rurką do odprowadzania

gazu, który płuczemy w małej płuczce z amoniakiem. Do amoniaku powoli wkraplamy 350 g bromu, uważając, aby brom nie był w nadmiarze, tworzy się bowiem wówczas wybuchowy bromek azotu. Podczas wkraplania wydziela się azot, który porywa pary bromu wychwytywane przez płuczkę z amoniakiem. Po wkropleniu płyn powinien być alkaliczny i mieć silną woń amoniaku. Płyn z płuczki wlewamy do kolby i mieszaninę odstawiamy na 3 dni. W razie tworzenia się kryształów dodajemy nieco wody (do rozpuszczenia). Jeśli próbka płynu zakwaszona rozcieńczonym kwasem solnym nie żółknie, odparowujemy płyn do sucha. Pozostałość krystalizujemy z wody alkalizując paroma kroplami amoniaku. Z ługów pokrystalicznych alkoholem wytrącamy bromek amonowy. Wydajność prawie teoretyczna w przeliczeniu na brom.

Otrzymywanie (II)

$$2NH_4OH + Br_2 \longrightarrow NH_4Br + NH_4OBr + H_2O$$

$$NH_4OBr + H_2S \longrightarrow NH_4Br + S + H_2O$$

Do kolby zawierającej 250 g 25%-owego roztworu amoniaku, chłodzonej lodem jak w poprzedniej metodzie, dodajemy powoli przez rozdzielacz 160 g bromu. Jeśli płyn się nie odbarwił, dodajemy nieco amoniaku, aż do odbarwienia. Płyn podgrzewamy do temp. 50—60° i nasycamy siarkowodorem; odstawiamy na 1 godz, podgrzewamy i ponownie nasycamy siarkowodorem. Płyn odparowujemy do sucha i pozostałość rozpuszczamy w 150 ml wrzącej wody, odsączamy siarkę, a przesącz ponownie odparowujemy do sucha, alkalizując nieco amoniakiem. Pozostałość krystalizujemy z wody. Z ługów pokrystalicznych wytrącamy resztę bromku amonowego, ostrożnie dodając alkoholu. Wydajność 140—170 g.

Analiza. Amoniak w bromku amonowym oznacza się podaną już metodą. Brom miareczkuje się argentometrycznie metodą Volharda. Bromek amonowy nie powinien barwić się na niebiesko od żelazocyjanku potasowego (Fe), dawać osadu z azotanem baru (SO_4), z kwasem siarkowym (Ba), z siarkowodorem (metale ciężkie) i barwić na fiołkowo skrobi z jodkiem cynku (BrO_3).

45. Jodek amonowy *(Ammonium jodatum)* NH_4J

$M = 144{,}96$

Własności. Bezbarwne, higroskopijne kryształy, żółknące na powietrzu, dobrze rozpuszczalne w wodzie (100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza 154,2 g jodku amonowego, w temp. 100° — 250,3 g), etanolu, metanolu, acetonie, ciekłym amoniaku; trudno rozpuszczalne w eterze. Związek ten sublimuje w temp. 551° i wrze w próżni; gęstość 2,563.

Gęstość (*G*) roztworów wodnych jodku amonowego w temp. 18°

%	*G*	%	*G*	%	*G*
1	1,0050	10	1,0652	26	1,1908
2	1,0114	14	1,0942	30	1,2265
4	1,0244	18	1,1248	35	1,2745
6	1,0377	22	1,1570	40	1,3264
				50	1,4423

Otrzymywanie (I)

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KJ \longrightarrow 2NH_4J + K_2SO_4$$

200 g jodku potasowego rozpuszczamy w 160 ml gorącej wody i powoli wlewamy do wrzącego roztworu 80 g siarczanu amonowego w 120 ml wody. Płyn nieco ochładzamy i dodajemy do niego 1 l spirytusu. Mieszaninę odstawiamy na noc i następnego dnia odsączamy wytrącony siarczan potasowy, który przemywamy spirytusem. Przesącz nieco alkalizujemy amoniakiem i oddestylowujemy alkohol. Pozostałość z kolby przenosimy na parownicę i odparowujemy na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość krystalizujemy (1 cz. wag. z 9 cz. wag.) z alkoholu. Kryształy przemywamy nieco alkoholem i suszymy w eksykatorze. Z przesączów po zagęszczeniu możemy otrzymać produkt nieco mniej czysty. Wydajność ok. 160 g.

Otrzymywanie (II)

$$3Fe + 4J_2 \longrightarrow Fe_3J_8$$

$$Fe_3J_8 + 8NH_4OH \longrightarrow 8NH_4J + Fe_3O_4 + 4H_2O$$

10 g sproszkowanego żelaza mieszamy w zlewce ze 100 ml destylowanej wody, chłodząc lodem. Do mieszaniny powoli dodajemy 40 g sproszkowanego jodu, uważając, aby nie było nigdy dużego nadmiaru jodu w roztworze.

Zielony roztwór jodku żelazawego odsączamy od żelaza, osad przemywamy nieco wodą i do przesączów dodajemy, mieszając, 20 g sproszkowanego jodu i mieszamy do momentu, aż jod rozpuści się zupełnie. Roztwór mieszamy z równą objętością gorącej wody i na gorąco, mieszając, wytrącamy w nim żelazo stężonym amoniakiem, aż do momentu, w którym żelazo zostanie zupełnie strącone, a płyn uzyska silną woń amoniaku. Płyn ogrzewamy tak długo, aż ciemny osad wodorotlenku żelazawo-żelazowego zbije się; wtedy sączymy go na gorąco, przemywając osad gorącą wodą aż do zaniku reakcji na chlorki (przesącz nie da osadu z azotanem srebrowym). Przesącze odparowujemy do sucha, dodając amoniaku, aby płyn był stale alkaliczny (pod koniec odparowujemy w temp. 110°). Pozostałość krystalizujemy (1 cz. z 9 cz. etanolu).

Otrzymywanie (III)

$$2J + 2NH_4OH + H_2O_2 \longrightarrow 2NH_4J + 2H_2O + O_2$$

100 g sproszkowanego jodu dodajemy powoli, mieszając, do 280 ml $10^0/_0$-owego roztworu amoniaku i 600 ml $3^0/_0$-owego nadtlenku wodoru. Jod rozpuszcza się i odbarwia, przy czym wydziela się tlen. Jeśli płyn po reakcji jest brunatny, dodajemy do niego nadtlenku wodoru, aż przyjmie słomkową barwę. Płyn sączymy i zagęszczamy do krystalizacji.

Analiza. Preparat nie powinien w roztworze wodnym: przybierać niebieskiego zabarwienia od żalazocyjanku potasowego (Fe), ciemnieć od siarkowodoru (metale ciężkie), dawać zmętnienia z azotanem barowym (SO_4). Po wyprażeniu powinno pozostawać najwyżej $0{,}1^0/_0$ pozostałości. Roztwór jodku amonowego w amoniaku wytrącony azotanem srebrowym daje osad jodku srebrowego. Osad ten odsączamy, przesącz po zakwaszeniu kwasem azotowym nie powinien dawać osadów: białych lub ciemnych (J, Br, S_2O_3). Jod w preparacie oznacza się argentometrycznie metodą Volharda. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 14,496 mg jodku amonowego.

46. Fluorek amonowy *(Ammonium fluoratum)* NH_4F

$M = 37{,}04$

Własności. Bezbarwne, higroskopijne, rozpływające się kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie i etanolu, nierozpuszczalne w ciekłym amoniaku. Roztwory wodne tej soli już powyżej temp. 50° rozkładają się i tworzą $NH_4F \cdot HF$.

Otrzymywanie (I)

$$NH_4Cl + NaF \longrightarrow NH_4F + NaCl$$

W dużym tyglu platynowym umieszczamy 10 g sproszkowanego chlorku amonowego zmieszanego z 25 g sproszkowanego fluorku sodowego. Tygiel stawiamy na siatce azbestowej, przykrywamy go parownicą platynową wypełnioną wodą i od środka podstawy ostrożnie ogrzewamy mikropalnikiem. Z mieszaniny sublimuje fluorek amonowy, który zbiera się na dnie parownicy. Woda w parownicy musi być zawsze zimna (termometr w wodzie). Otrzymany sublimat rozpuszczamy w destylowanej wodzie, sączymy przez lejek z plastyku, nienagryzanego przez fluorowodór, do parownicy z tego samego plastyku lub platyny. Roztwór po zalkalizowaniu amoniakiem odparowujemy do krystalizacji w temperaturze pokojowej w próżni nad suchym chlorkiem wapniowym.

Otrzymywanie (II)

$$NH_4OH + HF \longrightarrow NH_4F + H_2O$$

W parownicy z plastyku umieszczamy $10^0/_0$-owy amoniak, chłodzimy go lodem, mieszamy bagietką z plastyku i powoli neutralizujemy go $40^0/_0$-owym

kwasem fluorowodorowym. Płyn alkalizujemy z lekka amoniakiem, sączymy i odparowujemy w próżni (naczynia z ołowiu) do krystalizacji, jak podano wyżej. Wydajność prawie teoretyczna.

Analiza. Fluorek amonowy odparowany i wyprażony z kwasem siarkowym nie powinien dawać więcej niż 5 mg% pozostałości. Nie powinien zawierać więcej niż: 2 mg% Cl, 15 mg% SO_4, 0,8 mg% metali ciężkich (jako Pb), 0,5 mg% Fe. 5 g preparatu rozpuszczone w 25 ml wody, zadane 2 ml nasyconego chlorku potasowego i zadane 35 ml roztworu alkoholu powinny dawać najwyżej zmętnienie, a nie osad (H_2SiF_6). Związek nie powinien zawierać więcej niż 5% $NH_4F \cdot HF$, oznaczanego 0,1n KOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n KOH odpowiada 5,7047 mg $NH_4F \cdot HF$.

47. Wodorosiarczek amonowy *(Ammonium hydrosulfuratum)* NH_4SH

$M = 51{,}11$

Własności. Bezbarwne, rombowe kryształy, rozpuszczalne w wodzie (w 100 g wody 128,1 g w temp. 0°) i alkoholu, rozkładające się w wodzie gorącej i w temp. 120°. NH_4SH używany jest tylko jako roztwór wodny.

Otrzymywanie (I)

$$H_2S + NH_4OH \longrightarrow NH_4SH + H_2O$$

Stężony wodny roztwór amoniaku ($d = 0{,}97$) chłodzimy lodem i powoli nasycamy czystym siarkowodorem, aż w płynie będzie nadmiar siarkowodoru. Reakcję prowadzimy bez dostępu tlenu powietrza.

Otrzymywanie (II)

65%-owy wodny roztwór etanolu chłodzimy lodem i nasycamy najpierw amoniakiem, potem — siarkowodorem. Otrzymujemy alkoholowy roztwór wodorosiarczku amonowego.

Analiza. Wodorosiarczek amonowy w płynie oznaczamy jodometrycznie, miareczkując płyn (słabo zakwaszony kwasem octowym) 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. 1 ml 0,1n jodu odpowiada 2,555 mg NH_4SH.

48. Siarczek amonowy *(Ammonium sulfuratum)* $(NH_4)_2S$

$M = 68{,}14$

Własności. Bezbarwne, żółknące, higroskopijne kryształy, rozpuszczalne dobrze w wodzie, alkoholu i ciekłym amoniaku. Używane głównie w roztworach wodnych.

Otrzymywanie (I)

$$2NH_4OH + H_2S \longrightarrow (NH_4)_2S + 2H_2O$$

200 ml stężonego amoniaku ($d = 0{,}88$) nasycamy siarkowodorem i mieszamy z 200 ml tego samego amoniaku. Otrzymany roztwór zawiera nieco wolnego amoniaku. Roztwór nadaje się do celów analitycznych.

Roztwór zawierający sam siarczek amonowy otrzymujemy przez powolne nasycanie stężonego amoniaku siarkowodorem, aż pobrana próbka reagująca alkalicznie, zadana nadmiarem roztworu siarczanu miedziowego i amoniakiem, da bezbarwny, a nie niebieski przesącz.

Otrzymywanie (II)

300 ml etanolu nasycamy (chłodząc w lodzie) suchym amoniakiem. Połowę otrzymanego roztworu nasycamy siarkowodorem i mieszamy z drugą połową roztworu.

Analiza. Próbkę roztworu zadajemy odmierzonym nadmiarem 0,1n azotanu srebrowego, sączymy, przemywamy, a w przesączu oznaczamy nadmiar niezwiązanego azotanu srebrowego, miareczkując 0,1n siarkocyjankiem amonowym wobec ałunu żelazowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 1,6030 mg S.

Amoniak w płynie oznaczamy destylując go z parą wodną, po silnym zalkalizowaniu 30%-owym wodorotlenkiem potasowym, do 0,1n kwasu siarkowego. Nadmiar niezwiązanego kwasu siarkowego miareczkujemy 0,1n NaOH wobec czerwieni metylowej. 1 ml 0,1n kwasu odpowiada 1,7031 mg NH_3.

Roztwór siarczku amonowego po ogrzaniu nie powinien dawać osadu z chlorkiem wapniowym (węglany); po zakwaszeniu stężonym kwasem solnym nie powinien dawać osadów (Sb, As, Sn), a wytrząsany z amoniakiem i nadmiarem azotanu srebrowego, po odsączeniu osadu, zakwaszony kwasem azotowym (Cl, Br) nie powinien dawać zmętnienia.

49. Wielosiarczki amonowe *(Ammonium polisulfurosum)*

Własności. Są to żółte, krystaliczne, nietrwałe substancje chemiczne, rozpuszczalne w wodzie i etanolu, rozkładające się łatwo w roztworach wodnych z wydzieleniem siarki.

Otrzymywanie

$$2(NH_4)_2S + S_8 \longrightarrow 2(NH_4)_2S_5$$

W kolbie do nasycania gazów, zaopatrzonej w wentyl wylotowy, chłodzonej lodem nasycamy 500 ml stężonego roztworu amoniaku czystym siarkowodorem. Po nasyceniu dodajemy jeszcze 500 ml stężonego roztworu amoniaku. Roztwór podgrzewamy, mieszamy i w temp. 30—40° powoli dodajemy ok. 500 g sproszkowanej czystej siarki. Siarka rozpuszcza się, przy czym roztwór zabarwia się na pomarańczowo.

Odsączamy nadmiar siarki i żółty przesącz mieszamy z równą objętością 95%-owego etanolu. Odstawiamy na noc do lodówki. Następnego dnia odsączamy powstałe żółte kryształy pięciosiarczku amonowego, przemywamy je alkoholem i eterem i suszymy w eksykatorze z wapnem palonym (zwilżonym paroma kroplami amoniaku, aby powietrze zawierało nieco amoniaku w eksykatorze). Wydajność ok. 400 g.

W podobny sposób możemy otrzymać wodne roztwory dwusiarczku amonowego $(NH_4)_2S_2$ czy trójsiarczku amonowego $(NH_4)_2S_3$. W roztworze siarczku amonowego w temp. 40—60° rozpuszczamy obliczone ilości sproszkowanej siarki, po czym roztwory sączymy. Roztwory te przechowujemy bez dostępu tlenu powietrza, który utlenia siarczki amonowe.

50. Dwusiarczyn amonowy *(Ammonium bisulfurosum)* NH_4HSO_3

[Wodorosiarczyn amonowy (*Ammonium hydrosulfurosum*)]

$M = 99{,}11$

Własności. Bezbarwne kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie (100 g H_2O w temp. 0° rozpuszcza 267 g NH_4HSO_3, w temp. 60° — 620 g NH_4HSO_3). Związek ten rozkłada się na składniki po ogrzaniu; rozkłada się też w roztworze wodnym ogrzanym do wrzenia.

Otrzymywanie (I)

$$NH_4OH + SO_2 \longrightarrow NH_4HSO_3$$

Stężony roztwór wodny amoniaku ($d = 0{,}88$) silnie chłodzimy lodem z solą i nasycamy dwutlenkiem siarki, aż roztwór zacznie wydawać silną woń tego gazu. Zwykle pod koniec nasycania wytrąca się krystaliczny wodorosiarczyn amonowy, który po paru godzinach chłodzenia odsączamy. Przesącz zagęszczamy do krystalizacji, odparowując w próżni nad stężonym kwasem siarkowym.

Otrzymywanie (II)

Nasycamy gazowym amoniakiem etanol chłodzony lodem z solą. Następnie chłodząc dalej ten roztwór nasycamy wilgotnym (przemytym w płuczce z niewielką ilością wody) dwutlenkiem siarki, aż zniknie woń amoniaku i płyn będzie wydzielał woń dwutlenku siarki. Mieszaninę odstawiamy do krystalizacji w lodzie z solą i odsączamy wydzielone kryształy NH_4HSO_3.

Analiza. W dwusiarczynie oznaczamy jodometrycznie kwas siarkawy, miareczkując roztwór NH_4HSO_3 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. Amoniak oznaczamy przez destylację silnie zalkalizowanego roztworu dwusiarczynu do 0,1n kwasu siarkowego w nadmiarze, po czym nadmiar kwasu odmiareczkowujemy.

51. Siarczyn amonowy *(Ammonium sulfurosum)* $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$

$M = 134{,}15$

Własności. Bezbarwne kryształy, rozpuszczalne w wodzie (100 g wody w temp. 0° rozpuszcza 32,4 g, w temp. 100° — 60,4 g), trudno rozpuszczalne w etanolu, nierozpuszczalne w acetonie. Gęstość 1,41. W temperaturze 150° sól ta sublimuje.

Otrzymywanie

$$2NH_4OH + SO_2 \longrightarrow (NH_4)_2SO_3 + H_2O$$

250 g 20%-owego wodnego roztworu amoniaku chłodzimy lodem i nasycamy dwutlenkiem siarki, aż płyn zacznie wydawać woń dwutlenku siarki, po czym, mieszając i chłodząc, powoli dodajemy jeszcze 250 g 20%-owego roztworu amoniaku. Otrzymujemy stężony roztwór wodny siarczynu amonowego, nadający się do syntez.

Roztwór po przesączeniu możemy zagęścić w próżni, ochłodzić w lodzie i po wykrystalizowaniu soli odsączyć ją i wysuszyć w eksykatorze nad wapnem palonym. Z przesączu możemy wytrącić resztę soli dodając alkoholu.

W soli tej kwas siarkawy i amoniak oznaczamy tak, jak w wodorosiarczynie amonowym.

52. Siarczan amonowy *(Ammonium sulfuricum)* $(NH_4)_2SO_4$

$M = 132{,}14$

Własności. Bezbarwne kryształy, o kwaskowym smaku, rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Przy ogrzaniu rozkładają się. Gęstość 1,769.

Rozpuszczalność siarczanu amonowego w wodzie w różnych temperaturach

Temperatura °C	%	Temperatura °C	%	Temperatura °C	%
0	71,0	40	81,60	80	92,20
10	73,65	50	84,25	90	94,85
20	76,30	60	86,90	100	97,50
30	78,95	70	89,55		

Gęstość (*G*) roztworów wodnych siarczanu amonowego w 20°

% $(NH_4)_2SO_4$	*G*	Stopnie Bé	% $(NH_4)_2SO_4$	*G*	Stopnie Bé
1	1,0041	0,6	20	1,1154	15,0
2	1,0101	1,5	22	1,1269	16,3
4	1,0220	3,1	24	1,1383	17,6
6	1,0338	4,7	26	1,1496	18,9
8	1,0456	6,3	28	1,1609	20,1
10	1,0574	7,9	30	1,1721	21,3
12	1,0691	9,4	35	1,2000	24,2
14	1,0808	10,8	40	1,2277	26,9
16	1,0924	12,3	45	1,2552	29,5
18	1,1039	13,7	50	1,2825	31,9

Otrzymywanie

$$2NH_4OH + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Neutralizujemy 100 g stężonego kwasu siarkowego zmieszanego z 200 ml wody 20%-owym roztworem amoniaku lub węglanu amonowego. Roztwór po przesączeniu zagęszczamy do krystalizacji. Chłodzimy, odsączamy kryształy i krystalizujemy je z wody, a jeśli potrzeba, odbarwiamy węglem. Wydajność prawie teoretyczna.

Siarczan amonowy można też otrzymać przez nasycenie gazowym amoniakiem czystego 20%-owego roztworu kwasu siarkowego. Otrzymywanie tego związku nie opłaca się, gdyż przemysł chemiczny produkuje go tanio i w dużych ilościach. Produkt przemysłowy należy tylko oczyścić. Stężony roztwór siarczanu amonowego zadajemy chlorem, aby utlenić żelazo dwuwartościowe na trójwartościowe, płyn alkalizujemy amoniakiem i odsączamy osad. Przesącz zagęszczamy i krystalizujemy sól, odbarwiając roztwór w miarę potrzeby węglem.

Analiza. Siarczan amonowy nie powinien zawierać więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych, 10 mg% pozostałości po prażeniu z kwasem siarkowym, 0,3 mg% Cl, 1 mg% NO_3, 0,5 mg% PO_4, 0,5 mg% Fe, 1 mg% Ca, 0,2 mg% Mg, 0,5 mg% As, 5 mg% SCN, 0,5 mg% metali ciężkich obliczonych jako Pb oraz nie więcej niż 0,5 mg% wolnego kwasu siarkowego miareczkowanego 0,1n NaOH wobec czerwieni metylowej.

53. Nadsiarczan amonowy *(Ammonium persulfuricum)* $(NH_4)_2S_2O_8$

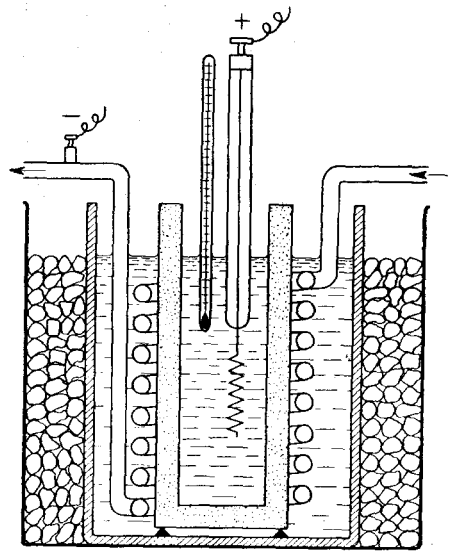
$M = 228{,}20$

Własności. Bezbarwne kryształy, rozkładające się w temp. 120°, o gęstości 1,982, dobrze rozpuszczalne w wodzie (100 g wody w temp. 0° rozpuszcza 58,2 g).

Otrzymywanie (I)

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + H_2$$

Do elektrolitycznego utleniania siarczanu amonowego na nadsiarczan amonowy używany jest aparat pokazany na rysunku 168. Składa się on z litrowej zlewki szklanej, wewnątrz której na niskiej podstawce umieszczony jest cylinder-przepona, pojemności 300 ml, z porowatej glinki (lub cylinder szklany z dnem z porowatego szkła). Na cylindrze jest luźno nawinięta spirala z cienkiej rurki ołowianej, przez którą przepływa woda, chłodząca aparat. Spirala połączona jest z ujemnym biegunem źródła prądu elektrycznego, stanowiąc katodę elektrolizera. Wewnątrz porowatej przepony znajduje się elektroda dodatnia (anoda). Jest nią spirala z drutu platynowego (bez irydu), o grubości 0,05 cm. Ogólna powierzchnia spirali musi być obliczona z masy drutu i jego przekroju ($A = 4w/pd$, A — powierzchnia drutu w cm^2, w — jego masa w g, p — średnica drutu w cm, d — gęstość platyny 21,45). Obok elektrody platynowej umieszczony jest termometr, wskazujący temperaturę elektrolizowanej cieczy.



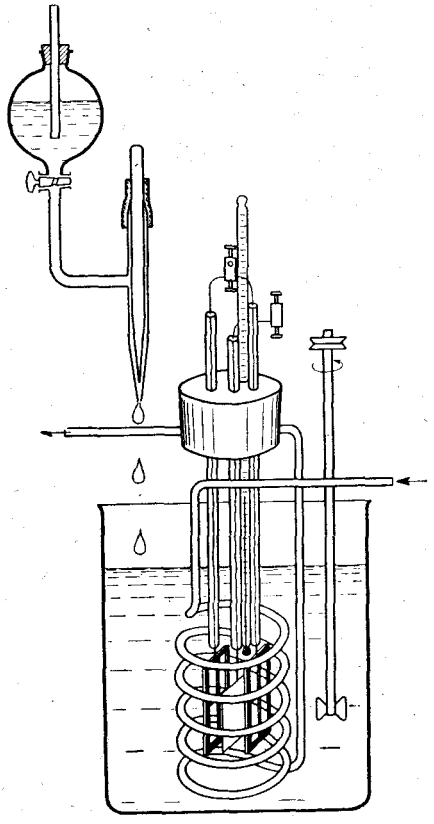
Rys. 168. Otrzymywanie nadsiarczanu amonowego

Do cylindrycznej przepony wlewamy roztwór 76,3 g czystego (bez żelaza) siarczanu amonowego w 100 ml wody lub w mieszaninie 8 obj. wody i 1 obj. stężonego czystego kwasu siarkowego, w ilości ok. 200 ml. Do zlewki wlewamy roztwór kwasu siarkowego zawierający 500 g H_2SO_4 w 1 l roztworu (dopełniając resztę wodą destylowaną).

Aparat chłodzimy wodą, a przy większym natężeniu prądu umieszczamy go w naczyniu z wodą i lodem tak, aby temperatura elektrolizowanego płynu wahała się między 10° a 20°, lecz nie przekraczała 20°; włączamy prąd i regulujemy natężenie tak, aby gęstość prądu na anodzie platynowej wynosiła 2,5 A/cm^2. Anodę przed elektrolizą należy wyżarzyć. Na katodzie wydziela się wodór, na anodzie tylko niewielka ilość tlenu zawierającego ozon. Po 4—6 godz elektrolizy na dnie przepony zaczyna krystalizować nadsiarczan amonowy, który odsączamy przez lejek ze szkła porowatego, wyciskamy na talerzu z gliny porowatej i suszymy w eksykatorze. Przesącz znów nasycamy siarczanem amonowym, wlewamy z powrotem do przepony i poddajemy elektrolizie.

Podczas elektrolizy sprawdzamy papierkiem Kongo, czy płyn koło katody jest kwaśny (traci on bowiem jony SO_4 przenikające od wnętrza przepony). Gdy kwas siarkowy znika z katolitu, opór elektrolizera wzrasta i szybko maleje natężenie prądu płynącego przez aparat.

W takim przypadku należy płyn z przestrzeni katodowej usunąć i wymienić go na świeży roztwór kwasu siarkowego. W opisanych warunkach elektrolizę można prowadzić metodą ciagłą, odsączając wydzielony nadsiarczan amonowy, nasycając ciągle anolit siarczanem amonowym i wymieniając co pewien czas katolit. Elektrolizę zwykle prowadzimy prądem o napięciu 14—18 V. Co pewien przeciąg czasu dodajemy stężonego amoniaku w nasyconym roztworze siarczanu amonowego do anolitu, aby neutralizować nadmiar jonów SO_4 przenikających z płynu katodowego do wnętrza przepony.



Rys. 169. Otrzymywanie nadsiarczanu amonowego

Przy każdym sączeniu otrzymujemy 40—80 g nadsiarczanu amonowego, który zawiera kilka procent zanieczyszczeń, głównie siarczanu amonowego.

Z soli tej przyrządzamy pewną ilość nasyconego roztworu w wodzie destylowanej. Roztworem tym rozrabiamy na papkę ogólną ilość otrzymanego nadsiarczanu i odsączamy nadsiarczan przez lejek ze szkła porowatego, przemywając niewielką ilością nasyconego wodnego roztworu nadsiarczanu amonowego, który z kryształów usuwa zanieczyszczenia. Sól można też przekrystalizować z wody, rozpuszczając ją w wodzie o temp. 40—50°.

Powstały roztwór sączymy na ciepło i ochładzamy lodem do krystalizacji. Wskutek dużej rozpuszczalności nadsiarczanu amonowego oczyszczanie to połączone jest z wielkimi stratami. Otrzymane kryształy suszymy w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym.

Większe ilości nadsiarczanu amonowego otrzymujemy przez elektrolizę roztworu siarczanu amonowego bez przepony. Do elektrolizy służy aparat pokazany na rysunku 169. Składa się on z dwulitrowej zlewki, wewnątrz której umieszczona jest spirala ze szklanej rurki, przez którą płynie woda wodociągowa

chłodząca elektrolizowany płyn. Wewnątrz spirali znajduje się termometr i trzy elektrody platynowe: anoda z blaszki o powierzchni 50 cm^2 oraz z obu jej stron dwie elektrody z drutu platynowego (grubości 0,5 mm) pozaginanego tak, że tworzy okienka. Do elektrolizy używamy 2 l nasyconego wodnego roztworu czystego siarczanu amonowego, w którym rozpuszczono 20 g dwuchromianu potasowego. W naczyniu umieszczamy mieszadło elektryczne.

Roztwór elektrolizujemy prądem o natężeniu 10 A i podczas elektrolizy wkraplamy stężony kwas siarkowy z rozdzielacza z wkraplaczem iglicowym, wykonanym z rurki i pręta szklanego. Wkraplanie kwasu regulujemy tak, aby podczas elektrolizy roztwór był nie alkaliczny, lecz słabo kwaśny. Elektrolizę prowadzimy w temp. 10—20°, regulując chłodzenie wodą przepływającą przez spiralę. Podczas elektrolizy na dno naczynia opada nadsiarczan amonowy, który odsączamy co pewien czas, dopełniając ubytek siarczanu amonowego w przesączu przez nasycenie go tą solą. Otrzymany nadsiarczan amonowy oczyszczamy, jak podano w poprzedniej metodzie. Przesącz po ostatniej elektrolizie możemy użyć do otrzymywania trudno rozpuszczalnego nadsiarczanu potasowego. Przesącz ten zadany nasyconym roztworem siarczanu potasowego, dodanym w małym nadmiarze, strąca krystaliczny nadsiarczan potasowy.

Analiza. Nadsiarczan amonowy oznaczamy jodometrycznie. 1 g tej soli rozpuszczamy w roztworze 5 g jodku potasowego w 50 ml wody i zakwaszamy 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$), w kolbce ze szklanym korkiem. Płyn mieszamy i odstawiamy zakorkowany w ciemnym miejscu na 3 godz i dopełniamy do 100 ml wodą, miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 11,410 mg nadsiarczanu amonowego.

Nadsiarczan amonowy może zawierać do 20 mg% substancji nierozpuszczalnych w wodzie, 50 mg% suchej pozostałości po prażeniu z kwasem siarkowym, 1 mg% Fe, 0,1 mg% Mn (oznaczanego kolorymetrycznie*), 0,5 mg% Cl, 2,5 mg% metali ciężkich (jako Pb). Roztwór tej soli zakwaszony kwasem siarkowym nie powinien odbarwiać rozcieńczonego roztworu nadmanganianu potasowego.

54. Nadchloran amonowy *(Ammonium perchloricum)* NH_4ClO_4

$M = 117{,}50$

Własności. Bezbarwne kryształy rozpuszczalne w wodzie (100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza 10,74 g, w temp. 85° — 42,54 g) i acetonie, trudno rozpuszczalne w etanolu, rozkładające się przy ogrzaniu. Gęstość 1,93.

* Oznaczenie to wykonujemy w następujący sposób: ogrzewamy wodny roztwór popiołu siarczanowego tego związku z bizmutanem sodowym do temp. 80—85° i po przesączeniu porównujemy różowe zabarwienie roztworu (od $HMnO_4$) z zabarwieniem roztworu wzorcowego.

Otrzymywanie (I)

$$NH_4NO_3 + NaClO_4 \longrightarrow NH_4ClO_4 + NaNO_3$$

Nasycony wodny roztwór 123 g nadchloranu sodowego mieszamy z ciepłym nasyconym roztworem 77 g azotanu amonowego. Po zmieszaniu roztwór odstawiamy na noc do lodówki. Odsączamy wytrącone kryształy, przemywamy je niewielką ilością zimnej wody i krystalizujemy z wody.

Otrzymywanie (II)

$$NH_4OH + HClO_4 \longrightarrow NH_4ClO_4 + H_2O$$

Umieszczamy w zlewce chłodzonej lodem 100 g wodnego roztworu amoniaku ($d = 0{,}88$). Roztwór mieszamy i powoli neutralizujemy go 70%-owym wodnym roztworem kwasu nadchlorowego. Po zagęszczeniu w próżni odstawiamy roztwór do krystalizacji w lodówce. Odsączamy kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym.

Analiza. Ilościowo oznacza się chlor w nadchloranie amonowym metodą argentometryczną. 1 g nadchloranu i 5 g sproszkowanego azotynu sodowego stapiamy w tyglu niklowym i stopiony ogrzewamy $^1/_2$ godz. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w wodzie i dopełniamy wodą do 500 ml (w kolbie miarowej). 100 ml tego roztworu zadajemy 20 ml 0,1n azotanu srebrowego i 20 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$), ogrzewamy na łaźni wodnej tak długo, aż znikną tlenki azotu, po czym miareczkujemy nadmiar azotanu srebrowego 0,1n rodankiem amonowym wobec ałunu żelazowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 11,75 mg NH_4ClO_4.

Nadchloran amonowy używany do analizy nie powinien zawierać więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 20 mg% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym, 0,5 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 2,5 mg% Ca, 1 mg% metali ciężkich (Pb), 0,5 mg% Fe oraz 30 mg% zasad (oznaczanych przez miareczkowanie 0,1n HCl wobec oranżu metylowego) i 50 mg% $HClO_4$ (oznaczanego przez miareczkowanie 0,1n KOH wobec oranżu metylowego).

55. Azotan amonowy *(Ammonium nitricum)* NH_4NO_3

$M = 80{,}05$

Własności. Bezbarwne kryształy rozpuszczalne w wodzie, etanolu (3,8% w temp. 20°), metanolu (17,1 w temp. 20°), acetonie i ciekłym amoniaku. Topi się w temp. 169,6°, a rozkłada w 210°. Gęstość 1,725.

Rozpuszczalność azotanu amonowego w wodzie w różnych temperaturach (g w 100 ml H_2O)

Temperatura °C	NH_4NO_3	Temperatura °C	NH_4NO_3	Temperatura °C	NH_4NO_3
0	118,3	40	297	70	499
20	192	50	344	80	580
30	241	60	421	90	740
				100	871

Otrzymywanie

$$NH_4OH + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 + H_2O$$

1000 g wodnego 10%-owego roztworu amoniaku dodajemy powoli do 1470 g 25%-owego kwasu azotowego chłodzonego lodem. Roztwór, który powinien reagować słabo alkalicznie, odparowujemy do krystalizacji i odstawiamy na noc do lodówki; odsączamy wydzielone kryształy. Zamiast amoniaku można użyć 308 g węglanu amonowego. Ługi pokrystaliczne odparowujemy do sucha, rozcieramy z niewielką ilością alkoholu i sączymy. Otrzymujemy w sumie 370—440 g tej soli.

Analiza. Azotan amonowy do analizy powinien zawierać nie więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 10 mg% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym, 0,2 mg% Fe, 3 mg% Ca, 1 mg% Mg, 0,05 mg% As, 0,3 mg% Cl, 2 mg% SO_4, 0,5 mg% PO_4, 6 mg% HNO_3, 0,25 mg% JO_3 (niebieskie zabarwienie z ZnJ_2 i skrobią), 0,5 mg% NO_2 (brunatne zabarwienie z chlorowodorkiem m-fenylenodwuaminy po zakwaszeniu kwasem siarkowym), 2 mg% SCN (różowe zabarwienie z $FeCl_3$).

56. Ortofosforan jednoamonowy *(Ammonium orthophosphoricum monobasicum)* $NH_4H_2PO_4$

$M = 115{,}07$

Własności. Bezbarwne kryształy o gęstości 1,803, rozpuszczalne w wodzie (w 100 g H_2O w temp. 0° rozpuszcza się 22,7 g, w temp. 100° — 173,2 g), nierozpuszczalne w alkoholu.

Otrzymywanie

$$NH_4OH + H_3PO_4 \longrightarrow NH_4H_2PO_4 + H_2O$$

Odparowujemy 1000 g 25%-owego kwasu fosforowego do połowy objętości w parownicy porcelanowej i dodajemy 215 g 20%-owego roztworu amoniaku, aby płyn był kwaśny na lakmus i nie dawał osadu z roztworem chlorku barowego. Otrzymany roztwór silnie zagęszczamy, ochładzamy i odsączamy wydzielone kryształy, które możemy oczyścić przez krystalizację z wody.

57. Ortofosforan dwuamonowy *(Ammonium orthophosphoricum bibasicum)* $(NH_4)_2HPO_4$

$M = 132{,}11$

Własności. Bezbarwne kryształy rozpuszczalne w wodzie (100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza 42,9 g, w temp. 10° — 57,5 g, w temp. 70° — 106 g), nierozpuszczalne w etanolu i acetonie, rozkładające się po ogrzaniu; gęstość 1,619.

Otrzymywanie

$$2NH_4OH + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$$

500 g 50%-owego kwasu fosforowego alkalizujemy wodnym roztworem amoniaku o gęstości 0,925 (ok. 600—700 g). Roztwór zagęszczamy w parownicy porcelanowej, ciagle dodając amoniaku, aby był zawsze silnie alkaliczny, aż zacznie krystalizować. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy, które oczyszczamy przez krystalizację z wody z amoniakiem, i suszymy je na powietrzu. Z przesączu można wytrącić tę sól alkoholem. Wydajność ok. 300 g.

Analiza. Fosforan amonowy oznaczamy acydymetrycznie. 1 g tej soli rozpuszczamy w 100 ml wody i miareczkujemy 1n roztworem HCl wobec czerwieni metylowej. 1 ml 1n roztworu HCl odpowiada 0,13211 g $(NH_4)_2HPO_4$.

Fosforan amonowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 15 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,3 mg% Cl, 1 mg% NO_3 (w roztworze zakwaszonym kwasem siarkowym nie powinien odbarwiać roztworu indyga), 1 mg% Fe, 0,2 mg% As, 0,8 mg% metali ciężkich i 0,15% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym.

58. Ortoarsenian trójamonowy *(Ammonium orthoarsenicicum tribasicum)* $(NH_4)_3AsO_4$

[Arsenian amonowy (*Ammonium arsenicicum*)]

$M = 193{,}05$

Własności. Bezbarwna, krystaliczna sól rozpuszczalna w wodzie, rozkładająca się po ogrzaniu.

Otrzymywanie

$$H_3AsO_4 + 3NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_3AsO_4 + 3H_2O$$

Do 40%-owego wodnego roztworu kwasu arsenowego dodajemy powoli roztworu amoniaku ($d = 0{,}9$) do silnie alkalicznej reakcji. Wytrąca się krystaliczny arsenian amonowy. Roztwór podgrzewamy, aż rozpuszczą się wydzielone kryształy i nasycamy go gazowym amoniakiem. Odstawiamy go na parę dni do krystalizacji w lodówce. Wydzielone kryształy odsączamy. Z przesączu wytrącamy resztę arsenianu alkoholem.

59. Dwuwęglan amonowy *(Ammonium bicarbonicum)* NH_4HCO_3

[Wodorowęglan amonowy (*Ammonium hydrocarbonicum*)]

$M = 79{,}05$

Własności. Bezbarwne, bezwonne kryształy, rozpuszczalne w 8 cz. wody w temp. 15°, nierozpuszczalne w etanolu i acetonie, rozkładające się w temp. 30—60°. Gęstość 1,58.

Otrzymywanie

$$NH_4OH + CO_2 \longrightarrow NH_4HCO_3$$

Do kolby do pochłaniania gazów wlewamy stężony wodny roztwór amoniaku; kolbę zatykamy korkiem, przez który przechodzi rurka szklana doprowadzająca dwutlenek węgla (do dna kolby) oraz krótka rurka do odprowadzania gazu, połączona z wentylem rtęciowym tak, aby gaz znajdował się w kolbie pod nadciśnieniem paru mm rtęci. Kolbę chłodzimy nieco lodem i wprowadzamy do amoniaku dwutlenek węgla. Najpierw wytrąca się węglan amonowy, który następnie rozpuszcza się, przechodząc w łatwiej rozpuszczalny dwuwęglan (węglan kwaśny). Po nasyceniu roztwór w kolbie pozostawiamy przez noc pod nadciśnieniem dwutlenku węgla, przy czym chłodzimy go lodem. Wykrystalizowuje kwaśny węglan amonowy, który sączymy i suszymy w temperaturze pokojowej; z przesączu wytrącamy dalszą porcję tej soli, dodając alkoholu.

Węglan jednoamonowy powstaje też z handlowego węglanu amonowego, jeśli go pozostawimy na powietrzu tak długo, aż ulotni się z niego amoniak.

Analiza. Wodny roztwór dwuwęglanu amonowego nie powinien dawać zmętnienia z roztworem chlorku wapniowego. Ilościowo oznaczamy dwuwęglan miareczkując go 0,1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n kwasu odpowiada 7,905 mg węglanu jednoamonowego (dwuwęglanu).

60. Węglan amonowy *(Ammonium carbonicum)* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$

$M = 114{,}09$

Własności. Bezbarwne kryształy o woni amoniaku, rozpuszczalne w wodzie (z odczynem alkalicznym), nierozpuszczalne w etanolu i acetonie, rozkładające się w temp. 58°. 100 g wody w temp. 15° rozpuszcza 100 g tej soli, tworząc oleistą ciecz.

Otrzymywanie

$$2NH_4Cl + CaCO_3 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + CaCl_2$$

Mieszaninę 300 g suchego, sproszkowanego chlorku amonowego z 400—500 g kredy i 40—60 g sproszkowanego węgla drzewnego wsypujemy do retorty porcelanowej lub glinkowej (w technice — żelaznej). Retortę łączymy z dużym odbieralnikiem chłodzonym wodą, umieszczamy w piecu gazowym lub elektrycznym i ogrzewamy. Do odbieralnika sublimuje surowy węglan amonowy, który oczyszczamy przez ponowną sublimację z tej samej retorty.

Otrzymany związek składa się zwykle z cząsteczki węglanu amonowego i dwóch cząsteczek kwaśnego węglanu amonowego, zawiera też domieszkę karbaminianu amonowego.

Gęstość wodnych roztworów sublimowanego węglanu amonowego w temp. 15°

Gęstość	%	b*	Gęstość	%	b
1,010	3,18	0,0002	1,080	23,78	0,0006
1,020	6,04	0,0003	1,090	26,82	0,0007
1,030	8,93	0,0004	1,100	29,93	0,0007
1,040	11,86	0,0004	1,110	33,45	0,0007
1,050	14,83	0,0005	1,120	36,88	0,0007
1,060	17,70	0,0005	1,130	40,34	0,0007
1,070	20,70	0,0005	1,140	44,29	0,0007

* b — przyrost (lub zmniejszenie) gęstości przy zmianie temperatury o 1 stopień.

100 g handlowego sublimowanego węglanu amonowego rozpuszczamy w 400 g wodnego roztworu amoniaku ($d = 0{,}88$). Odstawiamy zakorkowany roztwór na dwa dni w temp. 20—25°, wyjmując co pewien czas korek i wypuszczając nieco amoniaku. Roztwór chłodzimy w temp. 0° przez dobę, odsączamy wykrystalizowaną sól, przemywamy ją etanolem i eterem i szybko suszymy. Sól przechowujemy w zakorkowanym naczyniu.

Do celów analitycznych przyrządzamy 2n roztwór węglanu amonowego przez rozpuszczenie 78 g sublimowanego węglanu w 500 ml 2n wodnego roztworu amoniaku, albo w odpowiedniej ilości stężonego roztworu amoniaku zawierającej 17 g NH_3, i dopełniamy wodą destylowaną do objętości 1 l.

Analiza. Sublimowany węglan amonowy do celów analitycznych powinien zawierać nie więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym, 0,3 mg% Cl, 2 mg% SO_4, 1 mg% NO_3, 1 mg% PO_4, 5 mg% NCS, 0,9 mg% metali ciężkich (Pb), 0,5 mg% Fe, 3 mg% Ca.

Ilościowo oznacza się amoniak w węglanie alkalimetrycznie. 2 g tej soli rozpuszcza się w 50 ml wody i 50 ml 1n roztworu HCl. Nadmiar kwasu miareczkuje się 1n roztworem KOH w obec czerwieni metylowej. 1 ml 1n roztworu HCl odpowiada 17,031 mg NH_3.

61. Karbaminian amonowy *(Ammonium carbamicum)* $NH_2CO_2NH_4$

$M = 78{,}06$

Własności. Bezbarwne rombowe kryształy, sublimujące w temp. 60°, dobrze rozpuszczalne w wodzie, bardzo słabo rozpuszczalne w etanolu, nierozpuszczalne w acetonie.

Otrzymywanie

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_2COONH_4$$

Do naczynia Dewara wlewamy 400 ml ciekłego amoniaku, po czym małymi porcjami dodajemy sproszkowany, stały, suchy dwutlenek węgla tak długo, aż utworzy się gęsta papka. Płyn odstawia się, aby ulotnił się z niego amoniak. Pozostałość zostawiamy na dobę w eksykatorze w niewielkiej próżni,

aby usunąć resztki zaabsorbowanego amoniaku. Otrzymujemy 200—300 g karbaminianu amonowego.

Analiza. Świeżo przyrządzony wodny roztwór karbaminianu amonowego nie mętnieje po dodaniu chlorku wapniowego; po pewnym czasie, wskutek przejścia karbaminianu w węglan, tworzy się osad węglanu wapniowego. Amoniak w karbaminianie amonowym (ogólny: aminowy i amonowy) oznaczamy acydymetrycznie, jak podano przy węglanie amonowym.

62. Siarkocyjanek amonowy *(Ammonium sulfocyanatum)* NH_4CNS

[Rodanek amonowy (*Ammonium rhodanatum*)]

$M = 76{,}11$

Własności. Bezbarwne higroskopijne kryształy, o gęstości 1,305, topiące się w 149,6° i rozkładające w temp. 170°, rozpuszczalne w alkoholu, acetonie, ciekłym amoniaku i w wodzie (100 g wody w temp. 0° rozpuszcza 122,1 g tej soli, w temp. 20° — 162,2 g).

Otrzymywanie

$$CS_2 + 4NH_4OH \longrightarrow NH_4SCN + (NH_4)_2S + 4H_2O$$

Do dużej kolby ze szklanym korkiem, lub butelki ze szklanym korkiem, wlewamy 600 g 96%-owego alkoholu, 800 g wodnego roztworu amoniaku ($d = 0{,}912$) i 400 g dwusiarczku węgla. Mieszaninę pozostawia się zakorkowaną przez parę dni (w ciepłym pomieszczeniu na dobę), wstrząsając znajdującą się w niej mieszaninę co pewien czas. Powstaje brunatny płyn, z którego oddestylowujemy alkohol. Roztwór staje się bezbarwny i wytrąca się w nim siarka, którą odsączamy na gorąco. Przesącz odstawiamy do lodówki, do krystalizacji, i odsączamy wydzielone kryształy. Kryształy oczyszczamy przez krystalizację z niewielkiej ilości etanolu lub wody. Wydajność ok. 280 g.

Analiza. Siarkocyjanek amonowy oznacza się argentometrycznie, przez miareczkowanie 0,1n azotanem srebrowym wobec ałunu żelazowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 7,611 mg siarkocyjanku amonowego.

Siarkocyjanek amonowy do analizy nie powinien zawierać więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 40 mg% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym, 5 mg% Cl, 2,5 mg% SO_4, 0,5 mg% metali ciężkich (Pb), 0,2 mg% Fe, 1 mg% siarki w postaci siarczków (roztwór siarkocyjanku ogrzany z azotanem srebrowym i amoniakiem nie powinien czernieć).

63. Octan amonowy *(Ammonium aceticum)* CH_3COONH_4

$M = 77{,}06$

Własności. Higroskopijne bezbarwne kryształy, o gęstości 1,073, topiące się w temp. 114°, rozpuszczalne w alkoholu i wodzie (100 g wody w temp. 4° rozpuszcza 148 g tej soli), trudno rozpuszczalne w acetonie.

Gęstość (*G*) wodnych roztworów octanu amonowego w temp. 16°

%	*G*	%	*G*	%	*G*	%	*G*
3	1,008	14	1,030	26	1,054	38	1,074
4	1,010	16	1,034	28	1,058	40	1,077
6	1,014	18	1,038	30	1,062	42	1,080
8	1,018	20	1,042	32	1,065	44	1,083
10	1,022	22	1,046	34	1,068	46	1,086
12	1,026	24	1,050	36	1,071		

Otrzymywanie

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4$$

Do kolby nalewamy 100 g bezwodnego kwasu octowego otrzymanego przez zmieszanie lodowatego kwasu octowego z bezwodnikiem octowym (do gęstości 1,049). Kolbę chłodzimy wodą, zatykamy korkiem z rurką doprowadzającą suchy amoniak oraz z rurką odprowadzającą, zabezpieczoną rurką z wapnem palonym od wilgoci powietrza. Do kwasu octowego powoli wprowadzamy suchy, gazowy amoniak. Wkrótce kwas krzepnie na krystaliczną masę. Przez ostrożne podgrzanie na łaźni, topimy tę mieszaninę i doprowadzamy amoniak tak długo, jak długo jest pochłaniany, po czym przelewamy do słoika szczelnie zamykanego szklanym korkiem.

Do celów analitycznych używany jest głównie wodny roztwór octanu amonowego. Farmakopealny roztwór 15%-owy otrzymujemy przez zneutralizowanie 100 g wodnego stężonego roztworu amoniaku 115 g 30%-owego wodnego roztworu kwasu octowego. Otrzymany roztwór powinien mieć odczyn słabo kwaśny; rozcieńcza się go wodą do gęstości 1,03.

Analiza. Octan amonowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 2,5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 10 mg% pozostałości po prażeniu z kwasem siarkowym, 0,5 mg% Cl, 1 mg% SO_4, 1,5 mg% NO_3, 0,5 mg% PO_4, 0,5 mg% metali ciężkich (Pb), 0,5 mg% Fe, 0,5 mg% Al*. W octanie tym nie powinno być więcej niż: 1 mg% Ca, 0,2 mg% Mg i 50 mg% kwasu mrówkowego (oznaczanego przez miareczkowanie nadmanganianem potasowym).

64. Szczawian amonowy *(Ammonium oxalicum)*

$$NH_4OOC \cdot COONH_4 \cdot H_2O$$

$$M = 142{,}09$$

Własności. Bezbarwne kryształy o gęstości 1,5, rozpuszczalne w wodzie (100 g wody w temp. 0° rozpuszcza 2,54 g tej soli, w temp. 50° — 11,8 g).

* Popiół po wyprażeniu 2 g octanu amonowego rozpuszczamy w 0,2 ml HClaq (d=1,124) i 10 ml wody, dodajemy do niego 1 g octanu sodowego i 0,05 ml 2%-owego roztworu moryny w metanolu, mieszamy, odstawiamy na 10 min; płyn powinien wykazywać słabszą zieloną fluorescencję niż 1 ml roztworu 0,176 g ałunu potasowego w 1 l wody.

Otrzymywanie

$$HOOC \cdot COOH + 2NH_4OH \longrightarrow NH_4OOC \cdot COONH_4 + 2H_2O$$

W zlewce rozpuszczamy na gorąco 200 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 1400—1600 ml wody. Do roztworu tego dodajemy ok. 540—560 g 10%-owego wodnego roztworu amoniaku, aż roztwór będzie alkaliczny wobec papierka lakmusowego. Roztwór zagotowujemy i na gorąco sączymy. Po ochłodzeniu z przesączu krystalizuje szczawian amonowy, który odsączamy i przemywamy niewielką ilością zimnej wody. Przesącze silnie zagęszczamy do krystalizacji, ochładzamy i odsączamy wykrystalizowaną sól.

Zagęszczanie i krystalizację prowadzimy do zupełnego prawie wyzyskania przesączów. Szczawian amonowy możemy oczyścić przez krystalizację z wody. Wydajność 98%.

Analiza. Szczawian amonowy oznaczamy ilościowo manganometrycznie. 2 g tej soli rozpuszczamy w 200 ml wody. 20 ml tego roztworu zadajemy 6—8 ml stężonego czystego kwasu siarkowego, podgrzewamy do temp. 60° i miareczkujemy 0,1n nadmanganianem potasowym. 1 ml 0,1n nadmanganianu odpowiada 7,1045 mg $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$.

Szczawian amonowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% składników nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym, 0,5 mg% Cl, 6 mg% SO_4, 2 mg% NO_3, 0,5 mg% PO_4, 0,2 mg% Fe, 0,5 mg% metali ciężkich (jako Pb).

Jako odczynnik używany jest roztwór 4%-owego szczawianu amonowego, który otrzymujemy przez rozpuszczenie 2,5 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 6,8 g wodnego stężonego roztworu amoniaku i 70 g wody.

65. Roztwór cytrynianu amonowego *(Ammonium citricum solutum)*

[Płyn używany do oznaczania kwasu fosforowego]

173 g kwasu cytrynowego rozpuszczamy w 400 ml wody. Do płynu tego powoli dodajemy, przy chłodzeniu wodą i mieszaniu, 224,5 ml roztworu amoniaku ($d = 0{,}91$). Objętość roztworu uzupełniamy wodą do 1 l w temp. 15°. Roztwór taki zawiera 42 g azotu (jako NH_3) w 1 l; gęstość jego w temp. 15° wynosi 1,082—1,083, $d_4^{20} = 1{,}079—1{,}080$.

Oznaczenie azotu. Do kolby aparatu destylacyjnego Kjeldahla wlewamy 10 ml roztworu cytrynianu, 100 ml wody destylowanej i 30 ml roztworu wodorotlenku sodowego nie zawierającego azotu ($d = 1{,}3$). Do odbieralnika wlewamy 50 ml 1n roztworu HCl i zaczynamy destylację (odbieralnik chłodzimy wodą). Po destylacji miareczkujemy nadmiar kwasu solnego w odbieralniku 1n roztworem KOH wobec czerwieni metylowej. 1 ml 1n roztworu HCl odpowiada 14,008 mg azotu.

66. Chlorowodorek hydroksyloaminy *(Hydroxylaminum hydrochloricum)*

$NH_2OH \cdot HCl$

$M = 69{,}50$

Własności. Bezbarwne kryształy, topiące się w temp. 151°, rozpuszczalne w wodzie (100 g wody w temp. 17° rozpuszcza 83 g tej soli), etanolu, metanolu, glicerynie, nierozpuszczalne w eterze. Gęstość 1,67.

Gęstość (*G*) wodnych roztworów chlorowodorku hydroksyloaminy w temp. 17°

%	*G*	%	*G*	%	*G*
1	1,0046	6	1,0253	15	1,0655
2	1,0084	8	1,0340	20	1,0880
4	1,0167	10	1,0437	25	1,1126

Otrzymywanie (I)

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HON(SO_3Na)_2$$

$$HON(SO_3Na)_2 + H_2O + CO(CH_3)_2 \longrightarrow 2NaHSO_4 + HONC(CH_3)_2$$

$$HONC(CH_3)_2 + HCl + H_2O \longrightarrow HONH_2 \cdot HCl + OC(CH_3)_2$$

Roztwór 495 g bezwodnego węglanu sodowego w 1500 ml wody nasycamy dwutlenkiem siarki tak długo, aż zacznie wydzielać silną woń dwutlenku siarki. W dużej zlewce zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr i chłodzonej z zewnątrz lodem z solą, przygotowujemy mieszaninę 630 g azotynu sodowego (95%-owego) z 5000 g potłuczonego lodu. Do zlewki tej powoli dodajemy, przy mieszaniu, otrzymany roztwór wodorosiarczynu sodowego. Podczas reakcji temperatura płynu powinna wynosić 0—2°. Płyn mieszamy i chłodzimy i w temp. 0—2° nasycamy dwutlenkiem siarki, doprowadzanym rurką szklaną do dna zlewki, dodając w miarę potrzeby jeszcze ok. 500 g lodu, aby nie przekroczyć temp. 2°. Nasycamy płyn dwutlenkiem siarki tak długo, aż będzie wykazywał odczyn kwaśny wobec papierka Kongo, po czym dodajemy 495 g acetonu. Roztwór przelewamy do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewamy na łaźni w temp. 70° przez 2 godz, po czym odstawiamy na przeciąg doby w temperaturze pokojowej. Roztwór neutralizujemy teraz stężonym wodnym roztworem ok. 720 g wodorotlenku sodowego i lekko alkalizujemy wobec papierka lakmusowego. Szyjkę kolby zatykamy korkiem z rurkami do destylacji z parą wodną, łączymy kolbę z chłodnicą oraz kociołkiem wytwarzającym parę i zaczynamy destylację z parą wodną. Zbieramy destylat (ok. 2000—2500 ml) tak długo, aż próbka destylatu wstrząsana z eterem wykaże nieobecność oksymu acetonu (warstwa eterowa odparowana na szkiełku zegarkowym nie daje krystalicznej pozostałości). Z otrzy-

manego destylatu można wyekstrahować ten oksym eterem (po wysuszeniu ekstraktu bezwodnym siarczanem sodowym i po oddestylowaniu z niego eteru pozostaje krystaliczny oksym acetonu).

Do otrzymywania chlorowodorku hydroksyloaminy używamy destylatu wodnego (2000—2500 ml) zawierającego ten oksym. Do destylatu dodajemy 600 ml stężonego kwasu solnego, roztwór przelewamy do kolby i oddestylowujemy aceton z parą wodną. Pozostałość w kolbie zagęszczamy i odparowujemy do sucha. Pozostaje 470 g chlorowodorku hydroksyloaminy, który krystalizujemy z wody lub z alkoholu. W temperaturze 20° 1 cz. chlorowodorku hydroksyloaminy rozpuszcza się w 15 cz. alkoholu.

Otrzymywanie (II)

$$(HONH_2)_2H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow 2HONH_2 \cdot HCl + BaSO_4$$

250 g siarczanu hydroksyloaminy rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody. Do roztworu tego, mieszając, dodajemy gorący roztwór 372 g chlorku barowego w 600 ml wody. Mieszaninę odstawiamy, dekantujemy płyn znad osadu, osad przemywamy przez dekantację 3 razy, używając za każdym razem 200 ml wody. Otrzymane płyny sączymy i przesącz odparowujemy do sucha. Pozostałość, która po rozpuszczeniu w wodzie nie powinna dawać osadów z rozcieńczonym kwasem siarkowym i chlorkiem barowym, krystalizujemy z alkoholu. Wydajność 160—180 g.

Analiza. W chlorowodorku oznaczamy hydroksyloaminę manganometrycznie. 1 g tej soli rozpuszczamy w 200 ml wody. Do analizy bierzemy 20 ml roztworu, który dodajemy do 5 g ałunu żelazowo-amonowego rozpuszczonego w 20 ml wody i 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}110$). Gotujemy 5 min, dodajemy 250 ml wygotowanej wody (bez tlenu) i miareczkujemy 0,1n nadmanganianem potasowym. 1 ml 0,1n nadmanganianu odpowiada 3,4748 mg chlorowodorku hydroksyloaminy.

Chlorowodorek hydroksyloaminy może zawierać nie więcej niż: 5 mg% pozostałości po wyprażeniu z kwasem siarkowym, 2 mg% SO_4, 1 mg% As, 0,5 mg% Fe, 2 mg% metali ciężkich i 0,1% chlorku amonowego*.

Sole hydroksyloaminy działają redukująco. Redukują sole srebra i rtęci do metali; z płynu Fehlinga wytrącają czerwony tlenek miedziawy.

67. Siarczan hydroksyloaminy *(Hydroxylaminum sulfuricum)* $(HONH_2)_2 \cdot H_2SO_4$

$M = 164{,}14$

Własności. Bezbarwne kryształy topiące się w temp. 170°, rozpuszczalne w wodzie (w 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 32,9 g, a w temp. 90° — 68,5 g), trudno rozpuszczalne w etanolu.

---

* 1 g soli rozpuszczonej w 25 ml etanolu absolutnego nie powinien dawać zmętnienia lub osadu, nawet po 15 godz, po dodaniu 1 ml 10%-owego roztworu chlorku platynowego.

Otrzymywanie

$$NaNO_2 + 2NaHSO_3 \longrightarrow HON(SO_3Na)_2 + NaOH$$

$$HON(SO_3Na)_2 + 2KCl \longrightarrow HON(SO_3K)_2 + 2NaCl$$

$$2HON(SO_3K)_2 + 4H_2O \longrightarrow (HONH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2KHSO_4 + K_2SO_4$$

W kolbie z szeroką szyjką, zaopatrzonej w mieszadło i termometr, chłodzonej lodem, umieszczamy 69 g sproszkowanego azotynu sodowego i 400 g lodu w kawałkach. Do kolby powoli wkraplamy, przy energicznym mieszaniu, zimny roztwór 208 g dwusiarczynu sodowego w 300 ml wody, tak aby temperatura utrzymywała się w granicach 0—2°. W razie stopienia się lodu dodajemy nową porcję. Do otrzymanego płynu dodajemy roztwór 150 g chlorku potasowego w 450 ml wody. Wytrąca się połowa teoretycznej ilości hydroksyloaminodwusulfonianu potasowego w postaci twardych, trudno rozpuszczalnych w wodzie kryształów i niewielką ilość igiełkowatych soli nitrylosulfonowych, które usuwamy przez szlamowanie osadu. Hydroksyloaminodwusulfonian potasowy krystalizuje z gorącej wody z niewielkim dodatkiem amoniaku lub wodorotlenku potasowego. Sól ta wstrząsana z wodą i dwutlenkiem ołowiu daje fioletowe zabarwienie.

Otrzymaną sól gotujemy z niewielką ilością wody pod chłodnicą zwrotną przez parę godzin. Roztwór zagęszczamy. Najpierw krystalizuje siarczan potasowy, który odsączamy; potem, po dalszym zagęszczaniu, krystalizuje siarczan hydroksyloaminy, który odsączamy i wyciskamy. Z przesączów strącamy go alkoholem. Wydajność 20—30 g.

Analiza. Siarczan hydroksyloaminy oznaczamy metodą podaną przy oznaczaniu chlorowodorku hydroksyloaminy. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 4,1035 mg siarczanu hydroksyloaminy. Pozostałość po wyprażeniu tej soli z kwasem siarkowym nie powinna stanowić więcej niż 50 mg% . Pozostałe normy takie same, jak przy chlorowodorku hydroksyloaminy.

68. Hydroksyloamina *(Hydroxylaminum)* NH_2OH

$M = 33{,}03$

Własności. Bezbarwne igły, higroskopijne, łatwo rozpływające się w oleistą ciecz. Związek ten topi się w temp. 33,05°; wrze pod ciśn. 22 mmHg w temp. 56,5°. Rozpuszcza się w wodzie, roztwory te jednak są nietrwałe (następuje rozkład hydroksyloaminy). Rozpuszcza się w ilości 15% w etanolu i w temp. 5° w ilości 35% w metanolu; nieznacznie tylko rozpuszcza się w eterze, chloroformie, benzenie i dwusiarczku węgla. Dobrze rozpuszcza się w pirydynie i ciekłym amoniaku. Gęstość 1,204; współczynnik załamania światła (ciekłej) 1,374. Hydroksyloamina przy ogrzewaniu silnie wybucha; działa silnie parząco na skórę. Pary jej silnie drażnią drogi oddechowe i wywołują ciężkie

zatrucia oraz powodują uszkodzenia tkanki płuc. Związek ten można przechowywać tylko w naczyniach parafinowanych; w zwykłych szklanych powoli się rozkłada.

Otrzymywanie

$$HONH_2HCl + NaOC_4H_9 \longrightarrow HONH_2 + NaCl + C_4H_9OH$$

W kolbie z 3 szyjkami, zaopatrzonej w mieszadło elektryczne z zamknięciem rtęciowym, wkraplacz (w jednej bocznej szyjce), rurkę z chlorkiem wapniowym (w drugiej bocznej szyjce), chroniącą wnętrze kolby od wilgoci powietrza, umieszczamy 70 g suchego sproszkowanego chlorowodorku hydroksyloaminy, 10 mg fenoloftaleiny i 100 ml bezwodnego butanolu. Do rozdzielacza wlewamy bezbarwny roztwór 23,5 g sodu w 300 ml bezwodnego butanolu (czyli roztwór butanolanu sodu).

Zawiesinę chlorowodorku hydroksyloaminy mieszamy przez 10 min i powoli wkraplamy roztwór alkoholanu tak, aby płyn nigdy nie zachowywał różowej barwy. Po 2,5 godz wkraplania wszystek chlorowodorek przechodzi w hydroksyloaminę, przy czym powstaje osad chlorku sodowego; roztwór ma trwałą różową barwę. Odbarwiamy go dodając parę kropli nasyconego roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy w butanolu. Odsączamy osad chlorku sodowego przez lejek ze szkła porowatego, najlepiej bez dostępu wilgoci powietrza, przemywamy go kilkunastoma mililitrami butanolu i 4 porcjami suchego eteru, po 15 ml każda. Przesącz w zakorkowanej kolbie umieszczamy w mieszaninie oziębiającej i ochładzamy do temp. —10°. Hydroksyloamina krystalizuje w postaci długich igieł, które szybko odsączamy przez lejek ze szkła porowatego bez dostępu wilgotnego powietrza, przemywamy zimnym eterem i suszymy przez 15 *min* w eksykatorze próżniowym. Otrzymujemy 21 g hydroksyloaminy, którą przechowujemy w lodówce, w zamkniętym naczyniu. W przesączu znajduje się 12 g hydroksyloaminy; dodajemy do niego stężonego kwasu solnego dopóty, dopóki tworzy się osad i odsączamy 15 g chlorowodorku hydroksyloaminy.

Do syntez chemicznych najczęściej używa się alkoholowych roztworów hydroksyloaminy. Roztwory te przyrządza się w sposób opisany, używając zamiast butanolu metanolu lub etanolu. W przesączach, po reakcji z alkoholanami, oznaczamy hydroksyloaminę przez miareczkowanie 0,1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n kwasu odpowiada 3,3303 mg hydroksyloaminy.

Wodny roztwór hydroksyloaminy przyrządzamy ze 164 g siarczanu hydroksyloaminy rozpuszczonego w 600 ml wody, dodając nasycony wodny roztwór z 316 g krystalicznego wodorotlenku barowego. Płyn dekantujemy i odsączamy od wytrąconego siarczanu barowego i w razie obecności w przesączu jonów barowych lub siarczanowych strącamy je ilościowo rozcieńczonym

kwasem siarkowym względnie wodorotlenkiem barowym. Płyn sączymy i oznaczamy w nim miareczkowo zawartość hydroksyloaminy. Roztwory te są nietrwałe.

69. Kwas sulfaminowy *(Acidum sulfamicum)* NH_2SO_3H

$M = 97{,}1$

Własności. Bezbarwne kryształy rozpuszczalne w wodzie (100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza 14,7 g tego kwasu, w temp. 80° — 47,08 g), w ciekłym amoniaku i formamidzie, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Kwas ten topi się w temp. 208° z rozkładem.

Otrzymywanie (I)

$$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 2SO_2 \longrightarrow 2NH_2SO_3H + H_2SO_4$$

W ceramicznej wkładce do autoklawu umieszczamy roztwór 82,5 g siarczanu hydroksyloaminy w 250 ml wody. Wkładkę chłodzimy w mieszaninie stałego dwutlenku węgla i acetonu do temp. —30° i wlewamy do niej z butli stalowej 100 ml ciekłego dwutlenku siarki. Wkładkę z płynami szybko wkładamy do ochłodzonego autoklawu, który zamykamy na dobę pod ciśnieniem dwutlenku siarki. Wypuszczamy z autoklawu nadmiar dwutlenku siarki, a pozostały SO_2 usuwamy z mieszaniny we wkładce, przepuszczając przez nią strumień powietrza. Odsączamy ok. 48 g kwasu sulfaminowego. Do przesączu dodajemy 150 ml stężonego kwasu siarkowego, chłodzimy mieszaninę do temp. 0° i odsączamy 23 g kwasu sulfaminowego, który oczyszczamy.

Otrzymywanie (II)

$$HONC(CH_3)_2 + SO_2 + H_2O \longrightarrow NH_2SO_3H + CO(CH_3)_2$$

50 g oksymu acetonu (str. 248) rozpuszczamy w 50 ml wody, umieszczamy we wkładce autoklawu, zamrażamy, jak podano wyżej, dodajemy 50 g dwutlenku siarki i wstawiamy do autoklawu, po czym zamykamy go na 6 godz w temperaturze pokojowej. Wypuszczamy nadmiar dwutlenku siarki z autoklawu. Osad sączymy, przemywamy alkoholem i eterem. Wydajność 60 g.

Kwas ten oczyszczamy w następujący sposób: 60 g kwasu sulfaminowego rozpuszczamy w 300 ml wody w temp. 70—75°, gorący roztwór sączymy 3 razy przez gęsty lejek ze szkła porowatego (G4); przesącz chłodzimy w lodzie z solą, silnie mieszając, odstawiamy go w mieszaninie chłodzącej na 1 godz i sączymy przez lejek ze szkła porowatego; przemywamy 50 ml zimnej destylowanej wody, 2 razy — zimnym bezwodnym etanolem i eterem, po czym suszymy na powietrzu, a następnie w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym. Wydajność 41 g. Kwas ten używany jest jako wzorzec alkalimetryczny.

Otrzymywanie (III)

$$CO(NH_2)_2 + H_2S_2O_7 \longrightarrow 2NH_2SO_3H + CO_2$$

60 g suchego sproszkowanego mocznika dodajemy powoli, mieszając, do 112 ml stężonego kwasu siarkowego chłodzonego lodem z solą. Po rozpuszczeniu się mocznika roztwór mieszamy mieszadłem elektrycznym i wkraplamy 180 ml dymiącego kwasu siarkowego o zawartości 67—70% SO_3, uważając, by temperatura cieczy nie była wyższa niż 45°. Zwykle następuje burzliwa reakcja z gwałtownym wydzielaniem gazów; płyn należy wtedy chłodzić lodem, aby temperatura nie przekraczała 45—50°. Podczas reakcji wytrąca się krystaliczny osad. W razie jeśliby reakcja nie zachodziła, należy płyn nieco ogrzać do momentu rozpoczęcia reakcji, a następnie chłodzić go. Po reakcji płyn odstawiamy na 2 godz do lodu, po czym odsączamy kryształy przez lejek ze szkłem porowatym, wyciskamy i suszymy na talerzu porowatym. Otrzymujemy 80—100 g surowego kwasu sulfaminowego. Krystalizujemy go z 400—500 ml wody ogrzanej do temp. 80°; przesącz chłodzimy zaraz lodem, odsączamy kryształy i przemywamy je wodą z lodu.

Analiza. Zawartość ilościową kwasu sulfaminowego oznaczamy miareczkując go w roztworze wodnym 0,1n KOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n wodorotlenku potasowego odpowiada 9,792 mg tego kwasu.

70. Sulfaminian amonowy *(Ammonium sulfamicum)* $NH_2SO_3NH_4$

$M = 111{,}132$

Własności. Bezbarwne kryształy dobrze rozpuszczalne w wodzie, słabo rozpuszczalne w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze i acetonie. Sól ta topi się w temp. 131°.

Otrzymywanie

$$NH_2SO_3H + NH_4OH \longrightarrow NH_2SO_3NH_4 + H_2O$$

Do 97 g kwasu sulfaminowego rozpuszczonego w 700 ml wody dodajemy powoli, chłodząc, stężonego amoniaku ($d = 0{,}9$) do reakcji silnie alkalicznej (ok. 64 ml). Roztwór sączymy i zagęszczamy na łaźni wodnej do krystalizacji, dodając stale amoniaku, aby płyn był alkaliczny. Po ochłodzeniu odsączamy wykrystalizowany sulfaminian amonowy, przemywamy go nieco alkoholem i suszymy. Z przesączu możemy wytrącić tę sól, dodając amoniaku.

Możemy też otrzymać ją w prostszy sposób, dodając krystaliczny kwas sulfaminowy do ciekłego amoniaku w naczyniu Dewara, aż wytworzy się gęsta papka. Mieszaninę odstawiamy do wyparowania amoniaku. Pozostaje czysty sulfaminian amonowy. Wydajność teoretyczna.

71. Siarczan hydrazyny *(Hydrazinum sulfuricum)* $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$

$M = 130{,}12$

Własności. Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 1,37, topiące się w temp. 254°, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie (w 100 g wody w temp. 32° 3,05 g), dobrze rozpuszczalne w wodzie gorącej, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.

Otrzymywanie (I)

$$2NH_4OH + NaClO \longrightarrow NH_2NH_2 + 3H_2O + NaCl$$

$$NH_2NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$$

Przyrządzamy roztwór podchlorynu sodowego. Do roztworu 320 g wodorotlenku sodowego w 1500 ml wody dodajemy 1500 g lodu w kawałkach. Mieszaninę umieszczamy w kolbie chłodzonej lodem z solą i powoli nasycamy ją chlorem (210—245 g), uważając, aby temperatura przez cały czas wynosiła 0°.

W dużej parownicy umieszczamy 1 l 28%-owego wodnego roztworu amoniaku ($d = 0{,}9$), otrzymanego przez nasycenie destylowanej wody gazowym NH_3, dodajemy 600 ml wody destylowanej i 250 ml 10%-owego roztworu dobrej żelatyny. W reakcji utleniania amoniaku na hydrazynę odgrywają ujemny wpływ niewielkie ilości jonów metali ciężkich, a przede wszystkim miedzi. Żelatyna dezaktywuje jony i tym samym uniemożliwia dalsze utlenianie hydrazyny na azot. Zamiast żelatyny można też używać dobrego kleju stolarskiego. Otrzymany płyn mieszamy i dodajemy do niego 800 ml otrzymanego roztworu podchlorynu sodowego. Po dodaniu podchlorynu nie powinien się wydzielać azot. Płyn silnie podgrzewamy do wrzenia i odparowujemy go do trzeciej części jego objętości, po czym szybko chłodzimy i sączymy. Przesącz wlewamy do zlewki zaopatrzonej w mieszadło elektryczne i zakwaszamy 200—250 ml 40%-owego kwasu siarkowego ($d = 1{,}3$), wlewając kwas powoli z rozdzielacza.

Zlewka znajduje się w mieszaninie lodu z solą; podczas neutralizacji temperatura cieczy nie powinna przekraczać 0°. Po dodaniu kwasu wytrąca się krystaliczny siarczan hydrazyny. Płyn chłodzimy w temp. 0° jeszcze przez 1 godz, odsączamy krystaliczny osad, przemywamy go 25 ml wody z lodu i zimnym alkoholem. Wydajność obliczona na podchloryn wynosi 35% (37 g). Z przesączu można jeszcze zregenerować część hydrazyny wytrącając ją w postaci nierozpuszczalnego połączenia z aldehydem benzoesowym. Otrzymany siarczan hydrazyny krystalizujemy z wody, odbarwiając go w miarę potrzeby węglem.

Otrzymywanie (II)

$$CO(NH_2)_2 + NaClO + 2NaOH \longrightarrow NH_2NH_2 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$$

Przyrządzamy, jak podano wyżej, roztwór podchlorynu z 600 g wodoro-

tlenku sodowego, 3000 ml wody i 3000 g lodu, nasycając go 426 g chloru. Płyn jest słabo alkaliczny.

W parownicy umieszczamy roztwór 50 g wodorotlenku sodowego w 250 ml wody. Dodajemy 30 g mocznika i 200 g 10%-owej żelatyny. Roztwór chłodzimy lodem i w temp. 0° dodajemy 625 ml podchlorynu sodowego i szybko ogrzewamy do wrzenia oraz gotujemy przez 1 godz, uzupełniając wyparowaną wodę. Po ochłodzeniu płyn dwukrotnie sączymy przez płótno i bibułę. Umieszczamy w zlewce z mieszadłem oraz termometrem i w temperaturze ok. 0° neutralizujemy go 40%-owym kwasem siarkowym. Po neutralizacji oziębiamy płyn w temp. 0° przez 1 godz, sączymy osad siarczanu hydrazyny, przemywamy go niewielką ilością zimnej wody i 3 razy po 20 ml zimnym alkoholem. Suszymy osad na powietrzu. Wydajność 40—50% obliczona na mocznik.

Analiza. Ilościowo oznaczamy siarczan hydrazyny rozpuszczając 1 g preparatu w 100 ml wody i miareczkujemy roztwór 1n KOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n KOH odpowiada 0,13012 g siarczanu hydrazyny.

Hydrazynę można też oznaczyć jodometrycznie. 1 g siarczanu hydrazyny rozpuszcza się w 100 ml wody. 10 ml tego roztworu zadajemy 1g dwuwęglanu sodowego i miareczkujemy wobec skrobi 0,1n roztworem jodu. 1 ml 0,1n jodu odpowiada 3,2531 mg siarczanu hydrazyny.

Siarczan hydrazyny po wyprażeniu z kwasem siarkowym nie powinien dawać więcej niż 50 mg% pozostałości, zawierać więcej niż 0,5 mg% Cl, 0,5 mg% Fe i 0,2 mg% metali ciężkich (Pb).

Hydrazyna redukuje płyn Fehlinga do czerwonego tlenku miedziawego i wytrąca srebro metaliczne z amoniakalnego roztworu azotanu srebrowego.

72. Dwuchlorowodorek hydrazyny *(Hydrazinum bihydrochloricum)*

$$NH_2NH_2 \cdot 2HCl$$

$$M = 104{,}98$$

Własności. Bezbarwne kryształy o gęstości 1,42, topiące się w temp. 198°, dobrze rozpuszczalne w zimnej wodzie (100 g wody w temp. 23° rozpuszcza 270,4 g tej soli), trudno rozpuszczalne w stężonym kwasie solnym i bardzo trudno rozpuszczalne w etanolu.

Otrzymywanie (I)

$$NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow NH_2NH_2 \cdot 2HCl + BaSO_4$$

W zlewce ogrzewamy do wrzenia 1 l wody; odważamy 260 g siarczanu hydrazyny i, osobno, 416 g chlorku barowego, który rozpuszczamy w 700—800 ml wrzącej wody. W zlewce z gotującą się wodą umieszczamy mieszadło mechaniczne, mieszając i gotując, dodajemy porcjami siarczan hydrazyny dopóty, dopóki ten się rozpuszcza. Następnie dolewamy gorący roztwór chlorku barowego tak długo, jak długo wytrąca się siarczan barowy. Teraz, gotując i mieszając, dodajemy nową porcję siarczanu hydrazyny i nową porcję roztworu chlorku barowego, aż do zupełnego wyczerpania się tych związków chemicznych. Płyn gotujemy jeszcze przez 1 godz. Pozostawiamy go, aby opadł

siarczan barowy i sprawdzamy rozcieńczonym kwasem siarkowym i chlorkiem barowym, czy nie zawiera jonów baru lub — siarczanowych. W razie ich obecności wytrącamy je ilościowo przez ostrożne dodawanie chlorku barowego lub 40%-owego kwasu siarkowego. Płyn znad osadu zlewamy, osad przemywamy wodą przez dekantację, sączymy go. Przesącze zatężamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu dodajemy drugą objętość stężonego kwasu solnego. Wytrąca się chlorowodorek tej zasady. Płyn odstawiamy w lodzie na 2 godz, sączymy chlorowodorek i przemywamy go stężonym kwasem solnym, po czym suszymy na porowatym talerzu. Po odparowaniu przesączu do sucha otrzymujemy surowy dwuchlorowodorek hydrazyny, który możemy użyć do wyrobu hydratu hydrazyny.

Otrzymywanie (II)

$$NH_2NH_2 + 2C_6H_5COH \longrightarrow C_6H_5CHNNCHC_6H_5 + 2H_2O$$

$$C_6H_5CHNNCHC_6H_5 + 2H_2O + 2HCl \longrightarrow NH_2NH_2 \cdot 2HCl + 2C_6H_5COH$$

25 g siarczanu hydrazyny (jako pozostałość po oddzieleniu czystego siarczanu) rozpuszczamy w 5 l wody. Płyn alkalizujemy wobec oranżu metylowego stężonym roztworem wodorotlenku sodowego.

Do płynu dodajemy 41 g świeżo destylowanego aldehydu benzoesowego i wstrząsamy lub mieszamy silnie, aby wytworzyła się jednolita zawiesina. Płyn odstawiamy na noc i odsączamy powstały żółty osad benzalazyny (topiącej się w temp. 93° po krystalizacji z etanolu). Osad sączymy i przemywamy wodą. Wydajność 39 g (98%).

104 g otrzymanej benzalazyny zawiesza się w 400 ml wody i dodaje 80 ml stężonego kwasu solnego. Mieszaninę destylujemy z parą wodną. Woda oddestylowuje z aldehydem benzoesowym, który możemy zregenerować z destylatu. Destylację prowadzimy dopóty, dopóki krople destylatu zawierają zmętnienie (aldehyd benzoesowy). Pozostałość w kolbie odbarwiamy, gotując przez 15 min z paroma gramami węgla odbarwiającego, sączymy i zatężamy do 60 ml, ochładzamy do temperatury pokojowej i dodajemy 10 ml stężonego kwasu solnego. Mieszaninę chłodzimy w lodzie z solą parę godzin i odsączamy chlorowodorek, który przemywamy alkoholem oraz eterem. Wydajność 49 g (93%).

73. Hydrazyna *(Hydrazinum)* NH_2NH_2

$M = 32{,}05$

[Hydrat hydrazyny (*Hydrazinum hydratum*) $NH_2NH_2 \cdot H_2O$]

$M = 50{,}06$

Własności. Hydrazyna jest bezbarwną cieczą o gęstości 1,011 i współczynniku załamania światła 1,47, rozpuszczalną w wodzie i alkoholach; krzepnie w temp. 1,4°, wrze w temp. 113,5°.

Z cząsteczką wody tworzy ona hydrat — dymiącą bezbarwną ciecz o gęstości 1,03 wrzącą w temp. 118,5°, krzepnącą (kryształy) w temperaturze ok. —40°. Ciecz ta miesza się z wodą i alkoholami, nie miesza się z eterem, chloroformem i benzenem.

Otrzymywanie (I)

$$NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow NH_2NH_2 \cdot H_2O + H_2O + Na_2SO_4$$

W miedzianej kolbie pojemności 1,5 l, zaopatrzonej w długą chłodnicę zwrotną, umocowaną na korku zatykającym kolbę, zabezpieczonym od par hydrazyny folią cynową, umieszczamy 400 g siarczanu hydrazyny zmieszanego z 320 g (najlepiej sproszkowanego) wodorotlenku sodowego.

Kolbę zatykamy i przez chłodnicę dodajemy do niej powoli przez parę minut 150 ml wody. Następuje silna reakcja. Po zakończeniu jej mieszaninę ogrzewamy jeszcze 2 godz. Kolbę łączymy z chłodnicą i oddestylowujemy z niej hydrazynę z wodą. Przy końcu kolbę ogrzewamy silnie, aby usunąć z niej resztki płynu. Dobre wyniki daje też oddestylowanie resztek z kolby pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymujemy ok. 350 g 40—45%-owego hydratu hydrazyny, który miareczkujemy 0,1n HCl.

Aby otrzymać hydrat hydrazyny o większej zawartości procentowej, oddestylowujemy wodę metodą azeotropową. 300 g 40—45%-owego hydratu hydrazyny i 460 ml ksylenu umieszczamy w kolbie zaopatrzonej w dość długą kolumnę. Powoli destylujemy ksylen ze 170 ml wody. W kolbie pozostaje ok. 100 g 80—85%-owego hydratu hydrazyny, który możemy przedestylować. Dalsze odwadnianie hydratu hydrazyny przeprowadza się w drodze chemicznej. Do hydratu hydrazyny, zawierającego wodę, dodaje się obliczoną ilość sproszkowanego tlenku barowego, aby związać wodę. Na każdy gram wody dodaje się 8,5 g tlenku barowego, chłodząc płyn lodem. Płyn odstawia się na parę godzin, dodaje do niego taką samą objętość bezwodnego etanolu, odsącza od osadu, który przemywa się etanolem. Z przesączu destylujemy alkohol, a potem w temp. 73° przy 125—121 mmHg 99,8%-owy hydrat hydrazyny,

Gęstość (*G*) wodnych roztworów hydrazyny w temp. 15°

% NH_2NH_2	*G*	% NH_2NH_2	*G*	% NH_2NH_2	*G*
1	1,0002	18	1,0186	60	1,047
2	1,0013	22	1,0228	65	1,047
4	1,0035	26	1,0267	70	1,046
6	1,0056	30	1,0305	75	1,043
8	1,0077	35	1,035	80	1,040
10	1,0099	40	1,038	85	1,036
12	1,0121	45	1,042	90	1,030
14	1,0143	50	1,044	95	1,022
16	1,0164	55	1,046	100	1,011

Otrzymywanie (II)

W kolbie destylacyjnej o szlifach szklanych umieszczamy 100 g hydratu hydrazyny i 100 g granulowanego wodorotlenku sodowego. Kolbę łączymy szlifem z chłodnicą i powoli ogrzewamy na łaźni olejowej tak wolno, aby hydrazyna nie destylowała, lecz rozpuszczał się w niej wodorotlenek sodowy. Gdy ług ten rozpuści się, wówczas kolbę podgrzewamy silniej i destylujemy w temperaturze ok. 113° bezwodną hydrazynę do odbieralnika, znajdującego się w lodzie ze solą. Aby usunąć resztki hydrazyny, płyn w kolbce w końcu podgrzewamy do temp. 150°; ewentualnie można też resztki hydrazyny oddestylować, łącząc aparat destylacyjny z próżnią. Wydajność ok. 90%.

Otrzymywanie (III)

$$2NH_2NH_2 \cdot H_2O + C_6H_4(CO)_2NH \longrightarrow o\text{-}H_2NNHOCC_6H_4COOH \cdot NH_2NH_2 + NH_3 + H_2O$$

$$o\text{-}H_2NNHOCC_6H_4COOH \cdot NH_2NH_2 \longrightarrow 2NH_2NH_2 + o\text{-}C_6H_4(CO)_2O$$

W kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszamy 147 g suchego ftalimidu z 1780 g bezwodnego etanolu. Płyn gotujemy, a przez chłodnicę powoli dodajemy 250 ml 50%-owego hydratu hydrazyny. Gotujemy 6 godz. Odstawiamy na noc w lodówce, sączymy powstałe kryształy, suszymy je po przemyciu etanolem w eksykatorze w próżni nad wodorotlenkiem potasowym. Wydajność 175 g.

Suchy związek umieszczamy w kolbie próżniowego aparatu destylacyjnego o szklanych szlifach. Kolbę umieszczamy w łaźni olejowej, podgrzewamy ją do temp. 180° i destylujemy bezwodną hydrazynę w próżni (0,01 mmHg), do silnie chłodzonego odbieralnika. Z 97 g związku otrzymuje się 14,7 g bezwodnej hydrazyny.

Otrzymywanie (IV)

$$NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2NH_2 + (NH_4)_2SO_4$$

W gilzie umieszczonej w aparacie Soxhleta umieszczamy 260 g siarczanu hydrazyny, aparat łączymy z kolbą, a następnie aparat i kolbę umieszczamy w pudle wypełnionym trocinami, aby je odizolować od ciepła. U góry na aparat zakładamy śrubową chłodnicę zwrotną, wypełnioną acetonowym roztworem stałego dwutlenku węgla. Najlepsze usługi oddaje aparat Soxhleta o podwójnych ścianach szklanych. Między ścianami jest próżnia izolująca od ciepła.

Do aparatu powoli przez chłodnicę wlewamy z butli ciekły amoniak. Następnie pozostawiamy aparat przez 1 godz, stale dodając stałego dwutlenku węgla do chłodnicy, aby amoniak gazowy nie ulatniał się przez chłodnicę, lecz z powrotem się skraplał. Ciekły amoniak skraplany w chłodnicy obmywa gilzę

z siarczanem hydrazyny, rozkłada go, przeprowadza w siarczan amonowy i wyługowuje z niego bezwodną hydrazynę, gromadzącą się w kolbie. Reakcja jest zakończona, gdy w gilzie aparatu nie znajduje się siarczan hydrazyny, lecz tylko siarczan amonowy. Wówczas powoli odpędzamy gazowy amoniak z aparatu, nie dodając więcej dwutlenku węgla do chłodnicy. W kolbie pozostaje hydrazyna, którą oddestylowujemy w próżni. Wydajność prawie teoretyczna.

Otrzymywanie (V)

$$NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow NH_2NH_2 \cdot H_2O + K_2SO_4 + H_2O$$

W kolbie, połączonej z długą chłodnicą zwrotną, umieszczamy 390 g suchego siarczanu hydrazyny. Przez chłodnicę powoli wkraplamy roztwór 340 g wodorotlenku potasowego w 340 ml wody, chłodząc kolbę lodem i wytrząsając ją w miarę potrzeby, aby płyn mieszał się z siarczanem hydrazyny. Mieszaninę odstawiamy na 1 godz, a następnie ogrzewamy ją na łaźni wodnej przez 1—1,5 godz. Dodajemy w końcu 300 ml alkoholu, mieszamy, ochładzamy i odsączamy alkoholowy roztwór hydratu hydrazyny od siarczanu potasowego, przemywając ten czterokrotnie po 200 ml etanolu. Z przesączów, poprzez kolumnę destylacyjną, odpędzamy etanol, następnie w temp. 88—108° wodę, etanol i hydrat hydrazyny, a z pozostałości w temp. 72—76° w próżni (123 mmHg) oddestylowujemy stężony roztwór hydratu hydrazyny. Roztwór ten mieszamy z równą objętością pośrutowanego wodorotlenku sodowego, ogrzewamy 2 godz pod chłodnicą zwrotną na łaźni o temp. 120°, a następnie przez kolumnę destylacyjną oddestylowujemy w temp. 114—115° bezwodną hydrazynę. Wydajność do 45% teoretycznej.

Otrzymywanie (VI)

$$2CH_3ONa + NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow NH_2NH_2 + 2CH_3OH + Na_2SO_4$$

Bezwodną hydrazynę można też otrzymać przez mieszanie i gotowanie pod chłodnicą zwrotną 2 moli sodu rozpuszczonych w bezwodnym metanolu z 1 molem drobno sproszkowanego siarczanu hydrazyny. Po parogodzinnym gotowaniu, odsączamy na gorąco powstały siarczan sodowy, przemywamy go gorącym bezwodnym metanolem. Z przesączu przez kolumnę oddestylowujemy metanol, a potem w próżni, najlepiej w strumieniu suchego wodoru, hydrazynę. Wydajność powyżej 90%.

Prace z hydrazyną i jej hydratem zawsze są połączone z niebezpieczeństwem zatruć. Substancje te silnie drażnią tkanki, na skórze wywołują oparzenia. Pary ich powodują uszkodzenia dróg oddechowych. Hydrazyna i jej hydrat są substancjami higroskopijnymi, dlatego dymią na powietrzu. Pochłaniają one dwutlenek węgla z powietrza, niszczą kauczuk, a nawet nadżerają szkło.

Czystą hydrazynę przechowywać należy w naczyniach ze srebra.

Analiza. Roztwory wodne hydrazyny miareczkujemy kwasem solnym wobec czerwieni metylowej. 1 ml 1n kwasu odpowiada 50,063 mg hydratu hydrazyny. Roztwory te można też miareczkować jodometrycznie, jak podano przy analizie jej soli.

Hydrat hydrazyny powinien rozpuszczać się w wodzie bez zmętnienia (krzemionka). Po wyprażeniu sucha pozostałość powinna być mniejsza niż 0,5 mg%. Hydrazyna nie powinna zawierać chlorków, siarczanów i metali ciężkich.

74. Azotowodór *(Acidum hydrazoicum)* HN_3

$M = 43{,}03$

Własności. Bezbarwna ciecz o swoistej ostrej woni, silnie trująca i silnie wybuchowa, wrząca w temp. 37° pod ciśn. 760 mmHg, zestalająca się w temp. −80°.

Związek ten miesza się z wodą i alkoholami, rozpuszcza w eterze, chloroformie i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych.

Azotowodór silnie wybucha; używamy go tylko w roztworach. Ze względu na dużą jego lotność, nie należy tych roztworów destylować, lotny bowiem roztwór może przejść pierwszy w dużym stężeniu i spowodować wybuch.

Otrzymywanie (I)

$$NaN_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HN_3$$

W kolbce destylacyjnej umieszczamy 15 g azydku sodowego i 5 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 150 ml wody. Kolbkę zatykamy korkiem z rozdzielaczem, w którym znajduje się 90 ml 40%-owego kwasu siarkowego oraz łączymy ją z długą chłodnicą. Koniec chłodnicy zanurzamy do kolbki ze 100 ml destylowanej wody. Kolbkę ogrzewamy do wrzenia i ostrożnie do wrzącej cieczy wkraplamy kwas. Wytworzony azotowodór wraz z parą wody skrapla się i ścieka do odbieralnika. Destylację prowadzimy tak długo, aż w kolbce pozostanie ok. 50 ml cieczy. W odbieralniku znajduje się wodny (ok. 3%-owy) roztwór azotowodoru, który miareczkujemy wodorotlenkiem potasowym wobec fenoloftaleiny.

Eterowy roztwór azotowodoru otrzymujemy w następujący sposób: w kolbie destylacyjnej umieszczamy roztwór 30 g azydku sodowego w 100 ml wody i 150 ml eteru. Kolbę zatykamy korkiem z rozdzielaczem wyciągniętym w kapilarę sięgającą prawie do dna kolby. Łączymy ją z długą chłodnicą, połączoną z odbieralnikiem, chłodzonym lodem z solą, zawierającym 100 ml eteru. Przez rozdzielacz do roztworu azydku sodowego powoli wkraplamy 30 ml stężonego kwasu siarkowego. Ciepło reakcji wystarcza, aby większa część eteru wraz z azotowodorem oddestylowała do odbieralnika, resztę oddestylowujemy podgrzewając kolbę na łaźni wodnej. Eterowy destylat suszymy chlorkiem wapniowym i destylujemy ponownie.

Chloroformowy roztwór azotowodoru otrzymujemy w inny sposób. W kol-

bie z trzema szyjkami, zaopatrzonej w mieszadło elektryczne, termometr i wkraplacz, umieszczamy 200—300 ml chloroformu i 65 g wilgotnego azydku sodowego. Płyn chłodzimy lodem z solą i mieszamy, następnie wolno w temp. 0—5° wkraplamy do niego 98 g bezwodnego kwasu siarkowego (lub odpowiednio większą ilość roztworu kwasu).

Tworzy się azotowodór, rozpuszczający się w chloroformie, i kwaśny siarczan sodowy. Po dodaniu kwasu płyn mieszamy, chłodząc w temp. 0—5° przez 2 godz. Odsączamy wytworzony kwaśny siarczan sodowy od chloroformu i przemywamy go chloroformem. Przesącze chloroformowe suszymy przez przeciąg doby suchym siarczanem sodowym, sączymy i oznaczamy w nich azotowodór. Wydajność 85—90%.

Otrzymywanie (II)

$$NH_2NH_2 + NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow HN_3 + NaHSO_4 + 2H_2O$$

W kolbie, połączonej z chłodnicą, umieszczamy 50 g siarczanu hydrazyny z 1500 ml wody i 300 ml kwasu siarkowego 20%-owego. Kolbę chłodzimy lodem, umieszczamy w niej mieszadło elektryczne, termometr i wkraplacz sięgający dna kolby. W temperaturze 0—5° przy silnym mieszaniu wkraplamy pod powierzchnię cieczy roztwór 27 g azotynu sodowego w 200 ml wody. Płyn silnie zakwaszamy kwasem siarkowym i poddajemy go destylacji, przepuszczając przez niego silny strumień powietrza, który szybko usuwa wytworzony azotowodór do odbieralnika z wodą, oziębianego lodem. Destylację prowadzimy dopóty, dopóki destylowany płyn daje osad lub zmętnienie z roztworem azotanu srebrowego. W destylacie oznaczamy miareczkowo stężenie azotowodoru.

Azotowodór można otrzymać w podobny sposób z chlorowodorku hydrazyny i kwasu fosforowego. W kolbie chłodzonej lodem umieszczamy 400 ml 25% kwasu fosforowego i 27,6 g dwuchlorowodorku hydrazyny. Do mieszaniny tej w temp. 0—5° powoli wkraplamy, pod powierzchnię płynu roztwór 13,5 g azotynu sodowego w 400 ml wody. Po wkropleniu płyn destylujemy, jak podano w poprzedniej metodzie. Wydajność 58—59%.

Analiza. Azotowodór w roztworach można oznaczać alkalimetrycznie miareczkując go 0,1n wodorotlenkiem potasowym wobec fenoloftaleiny. 1 ml roztworu 0,1n wodorotlenku odpowiada 4,303 mg azotowodoru.

Azotowodór można też oznaczać argentometrycznie metodą Volharda.

75. Podtlenek azotu *(Nitrogenium oxydulatum)* N_2O

$M = 44{,}02$

Własności. Bezbarwny, bezwonny gaz, niepalny, skraplający się w temp. —89,5° i zestalający się w temp. —102,4°. 1 ml gazu w temp. 0° pod ciśn. 760 mmHg waży 1,977 mg. Gęstość ciekłego podtlenku azotu wynosi 1,226.

100 ml wody w temp. 5° rozpuszcza 106,7 ml tego gazu, w temp. 25° — 59,62 ml. Gaz lepiej rozpuszcza się w alkoholach, eterze i kwasie siarkowym.

Otrzymywanie (I)

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$$

W temperaturze 105° suszymy 200 g azotanu amonowego, proszkujemy go, mieszamy z 200 g suchego wyprażonego piasku i wsypujemy tę mieszaninę do retorty ze szkła trudno topliwego lub do kolby do wydzielania gazów. Retorta ma szyjkę ustawioną skośnie na dół. Podczas rozkładu z azotanu amonowego tworzy się woda, która kondensuje się w szyjce retorty i może z powrotem ściekać do retorty oraz spowodować jej pęknięcie. Retortę umieszczamy na łaźni, łączymy ją z pustą płuczką, a następnie z płuczką z paroprocentowym roztworem wodnym siarczanu żelazawego, pochłaniającego inne tlenki azotu. Następnie gaz przemywamy w płuczce 30%-owym wodorotlenkiem potasowym, suszymy go przepuszczając przez płuczkę z małą ilością stężonego kwasu siarkowego, przez wieżę z granulowanym wodorotlenkiem sodowym i wapnem sodowanym. Retortę ogrzewamy na łaźni. Azotan amonowy topi się i w temp. 170° wydziela się podtlenek azotu. Łaźnię podgrzewamy do temp. 200—220°, jednak nie powyżej 280°, może bowiem nastąpić wybuch. Wydzielany podtlenek azotu możemy zbierać w gazometrze napełnionym nasyconym roztworem soli kuchennej, w którym gaz ten rozpuszcza się słabo. Średnio z 4 g azotanu amonowego otrzymujemy 1 l podtlenku azotu.

Zamiast azotanu amonowego można używać do otrzymywania gazu mieszaninę 20 cz. azotanu potasowego, 14 cz. siarczanu amonowego, którą ogrzewamy silnie do temp. 230°, a w końcu nawet do temp. 300°.

Analiza. Tlejące łuczywa zapalają się żywym płomieniem w podtlenku azotu.

Podtlenek azotu przepuszczany przez roztwory odczynników nie powinien dać następujących reakcji: zakwaszać lub alkalizować wody, dawać zmętnienia z wodą barytową (CO_2), zabarwiać na niebiesko roztwór jodku potasowego ze skrobią, zakwaszonego kwasem octowym (substancje utleniające), odbarwiać 0,01n roztworu nadmanganianu potasowego (substancje redukujące). Gaz ten nie powinien wywoływać zmętnienia roztworu azotanu srebrowego (Cl). Zawartość procentową gazu oznacza się gazometrycznie, wymrażając z mieszaniny podtlenek azotu skroplonym powietrzem. Tlen w mieszaninie oznacza się również gazometrycznie, absorbując go płynem Fiesera.

76. Tlenek azotu *(Nitrogenium oxydatum)* NO

$M = 30{,}01$

Własności. Bezbarwny gaz skraplający się w temp. —151,8° na niebieską ciecz o gęstości 1,269 i zestalający się w temp. —163,6°. 1 ml gazu w warunkach normalnych waży 1,3402 mg. Gaz rozpuszcza się w wodzie (100 ml wody w temp. 0° pochłania 7,34 ml gazu, w temp. 60° — 2,37 ml), w alkoholu

(100 ml — 26,3 ml gazu), kwasie siarkowym (100 ml — 3,5 ml gazu), roztworze siarczanu żelazawego oraz w dwusiarczku węgla i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych. Tlen powietrza utlenia go do brunatnych tlenków azotu.

Otrzymywanie (I)

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

W kolbie do wywiązywania gazów umieszczamy kawałki blachy miedzianej lub wióry miedziane i zalewamy je kwasem azotowym ($d = 1{,}2$). Tworzy się tlenek azotu, który przeprowadzamy przez płuczkę z 30%-owym roztworem wodorotlenku potasowego oraz suszymy w wieży z granulowanym wodorotlenkiem sodowym. Gaz ten można zbierać w gazometrze nad wodą. Czysty tlenek azotu otrzymamy wówczas, gdy bez dostępu tlenu powietrza nasycimy nim stężony roztwór siarczanu żelazawego, który go silnie pochłania. Z roztworu tego po ogrzaniu otrzymujemy czysty tlenek azotu.

Tlenek azotu możemy również otrzymywać w aparacie Kippa, dając do środkowej kuli skrawki miedzianej blachy, a do kul pozostałych kwas azotowy ($d = 1{,}2$.). Niebieski płyn, który tworzy się po rozpuszczeniu miedzi w kwasie azotowym, używamy do otrzymywania azotanu miedziowego.

Otrzymywanie (II)

$$2NaNO_2 + 3H_2SO_4 + 2FeSO_4 \longrightarrow 2NO + 2NaHSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

W kolbie destylacyjnej, zaopatrzonej we wkraplacz, umieszczamy 276 g krystalicznego siarczanu żelazawego rozpuszczonego w 2000 ml wody z 300 g kwasu siarkowego. Kolbę łączymy z płuczką zawierającą nasycony roztwór żelazocyjanku potasowego zakwaszony 20%-owym kwasem octowym, który pochłania zanieczyszczenia. Do kolby wkraplamy stężony roztwór wodny 70 g azotynu sodowego. Tworzy się tlenek azotu, który suszymy, jak podano wyżej.

Otrzymywanie (III)

$$2KNO_2 + 2KJ + 4H_2SO_4 \longrightarrow 2NO + J_2 + 2H_2O + 4KHSO_4$$

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 100 g azotynu potasowego i 50 g jodku potasowego rozpuszczone w 300 ml wygotowanej wody (pozbawionej tlenu). Kolbę zamykamy korkiem z wkraplaczem z 50%-owym kwasem siarkowym (wygotowanym). Z kolby wygotowujemy oraz usuwamy parą wodną powietrze i wkraplamy, przy mieszaniu, kwas siarkowy. Wydziela się tlenek azotu, który przepuszczamy przez płuczkę z 90%-owym kwasem siarkowym i drugą — z 50%-owym roztworem wodorotlenku potasowego. Gaz suszymy przepuszczając go najpierw przez wieżę z wodorotlenkiem potasowym, a potem przez rurkę z pięciotlenkiem fosforu. Gaz skraplamy w odbieralniku chłodzo-

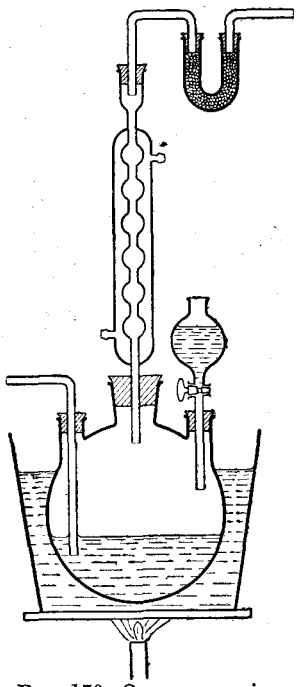
nym skroplonym powietrzem. Możemy go również zaabsorbować w stężonym roztworze siarczanu żelazawego, zakwaszonym kwasem siarkowym. Powstaje brunatny roztwór, który po ogrzaniu wydziela czysty tlenek azotu. Zamiast KJ można używać $K_4Fe(CN)_6$.

Analiza. Tlenek azotu można oznaczać ilościowo metodą gazometryczną. Dobrze pochłania go stężony roztwór siarczanu żelazawego (20%-owy) lub alkaliczny roztwór siarczynu sodowego (20% Na_2SO_3 + 2% KOH w wodzie) bądź nasycony roztwór nadmanganianu potasowego zakwaszony kwasem siarkowym.

77. Trójtlenek azotu *(Nitrogenium trioxydatum)* N_2O_3

$M = 76{,}02$

Własności. Brunatny, drażniący i trujący gaz, zestalający się w −102°. Ochłodzony skrapla się na błękitną ciecz wrzącą w temp. 3,5° 1 ml gazu waży 1,447 mg. Gaz ten rozpuszcza się w alkoholach, eterze, kwasie octowym i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych, łatwo rozpada się na tlenek i na czterotlenek azotu (dwutlenek azotu).



Rys. 170. Otrzymywanie trójtlenku azotu

Otrzymywanie (I)

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow N_2O_3 + 2H_3AsO_4$$

W kolbce z trzema szyjkami ze szlifem, zaopatrzonej we wkraplacz, rurkę sięgającą do dna kolby i chłodnicę zwrotną, zamkniętą korkiem z rurką do odprowadzania gazu (rys. 170), umieszczamy 100 g arszeniku. Na związek ten wkraplamy kwas azotowy ($d = 1{,}4$). Powstaje trójtlenek azotu, który wypychamy powolnym prądem powietrza, słabo podgrzewając kolbę na łaźni wodnej. Trójtlenek azotu przechodzi przez chłodnicę zwrotną, gdzie traci większą część pary wodnej. Gaz osuszamy w wieży z suchym azotanem wapniowym lub chlorkiem wapniowym. Gazu używamy zaraz do syntez albo możemy go skroplić, przepuszczając przez wężownicę chłodzoną lodem z solą. W odbieralniku gromadzi się wówczas niebieska ciecz. Odbieralnik musi być również chłodzony lodem z solą.

Otrzymywanie (II)

W aparacie używanym do poprzedniej syntezy, ogrzewanym na łaźni wodnej, umieszczamy 100 g skrobi ziemniaczanej. Na skrobię wkraplamy kwas

azotowy ($d = 1{,}35$), w sumie 800 g, podgrzewając kolbę z lekka na łaźni. Wydzielający się gaz płuczemy małą ilością wody w płuczce chłodzonej do temp. 8° i suszymy go, jak podano wyżej. Gaz możemy skroplić i skroplony destylować ponownie, z aparatu destylacyjnego ze szlifami i chłodnicą do odbieralnika chłodzonego lodem z solą. Skroplony „gaz" podgrzewamy wówczas do temperatury pokojowej, w której następuje wrzenie.

Trójtlenek azotu otrzymany tymi metodami nie jest substancją jednolitą, zawiera dużo dwutlenku i tlenku azotu.

Otrzymywanie (III)

$$2ONOSO_3H + H_2O \longrightarrow N_2O_3 + 2H_2SO_4$$

W kolbie ssawkowej zaopatrzonej w korek z rozdzielaczem umieszczamy kryształy kwasu nitrozylosiarkowego. Rozdzielacz napełniamy wodą, zatykamy korkiem, najlepiej szklanym doszlifowanym, i wkraplamy powoli na kryształy wodę. Wytwarza się brunatny trójtlenek azotu, który suszymy przepuszczając przez rurkę zawierającą pięciotlenek fosforu osadzony na pumeksie. Wydzielony gaz skraplamy jak podano wyżej. Tą metodą otrzymujemy względnie czysty trójtlenek azotu.

78. Dwutlenek azotu *(Nitrogenium bioxydatum)* N_2O_4 lub NO_2

$M = 46{,}01$

Własności. Brunatny, żrący gaz o swoistej woni, wrzący z częściowym rozkładem w temp. 21,3°. W postaci skroplonej jest żółtą cieczą o gęstości 1,491, krzepnącą w temp. −9,3° na bezbarwne kryształy. Gaz ten rozpuszcza się w dwusiarczku węgla, chloroformie, czterochlorku węgla i alkoholu oraz w wodzie. W dwóch ostatnich rozpuszczalnikach rozkłada się.

Otrzymywanie (I)

$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + 2N_2O_4 + O_2$$

Umieszczamy w kolbie destylacyjnej lub w retorcie mieszaninę 100 g suchego, sproszkowanego azotanu ołowiawego i 100 g prażonego piasku. Kolbę łączymy z małym odbieralnikiem chłodzonym wodą, gdzie się ewentualnie może skraplać woda pochodząca z niezbyt suchego azotanu ołowiawego. Z odbieralnika prowadzi rurka szklana do wężownicy, chłodzonej lodem, i odbieralnika chłodzonego lodem z solą. Kolbę podgrzewamy silnie. Wydziela się brunatny dwutlenek azotu, który kondensuje się w odbieralniku na brunatną ciecz; ciecz tę możemy wysuszyć bezwodnym azotanem wapnia i oczyścić przez ponowną destylację, podgrzewając ją do temperatury pokojowej. Jeśli chcemy otrzymać gazowy dwutlenek azotu, gaz po wyjściu z odbieralnika osuszamy w wieży z azotanem wapniowym (i ewentualnie w rurze z pięciotlenkiem fosforu osa-

dzonym na pumeksie) i używamy do reakcji lub nasycamy nim rozpuszczalniki (np. chloroform) stosowane w reakcjach chemicznych. Ogrzewanie $Pb(NO_3)_2$ najlepiej prowadzić w powolnym prądzie powietrza utleniającego ślady NO na N_2O_4.

Otrzymywanie (II)

$$2NO + O_2 \longrightarrow N_2O_4$$

Do kolbki, połączonej z odbieralnikiem i wężownicą do skraplania gazów, wprowadzamy jednocześnie suchy tlenek azotu i suchy tlen (lub powietrze). W odbieralniku zbiera się skroplony dwutlenek azotu, który oczyszczamy przez destylację.

Związek ten można też otrzymać z trójtlenku azotu mieszając go z tlenem (lub powietrzem). Można też skroplony trójtlenek azotu utlenić na dwutlenek, przepuszczając przez niego tlen.

Otrzymywanie (III)

$$NaNO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow N_2O_4 + H_2O + NaNO_3$$

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 70 g sproszkowanego azotynu sodowego. Kolbę zamykamy korkiem z wkraplaczem, w którym umieszczamy 350 g $70^0/_0$-owego kwasu azotowego. Kwas wlewamy na azotyn i ogrzewamy kolbę palnikiem. Powstaje brunatny dwutlenek azotu, który przepuszczamy przez rurkę z tlenkiem ołowiawym i rurkę z pięciotlenkiem fosforu, a następnie skraplamy w odbieralniku chłodzonym do $-20°$.

Analiza. Dwutlenek azotu rozpuszcza się w wodzie tworząc kwas azotowy i kwas azotawy; wprowadzany do roztworów wodorotlenku sodowego tworzy azotan i azotyn sodowy. Azotyn sodowy oznaczamy miareczkowo i na tej podstawie obliczamy ilość dwutlenku azotu.

79. Pięciotlenek azotu *(Nitrogenium pentaoxydatum)* N_2O_5

$M = 108{,}02$

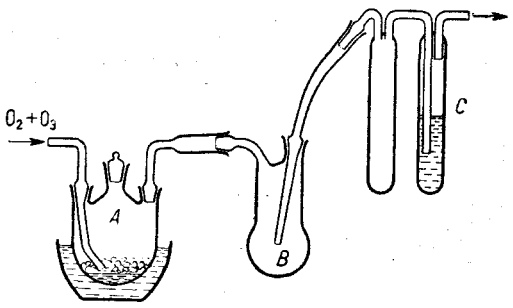
Własności. Bezbarwne kryształy topiące się w temp. 30° i wrzące z rozkładem w temp. 47°; rozpuszczalne w chloroformie i zimnej wodzie; gęstość 1,642. Z wodą ciepłą pięciotlenek azotu tworzy kwas azotowy. Ogrzany wybucha. Silnie uszkadza tkanki. Roztwory pięciotlenku azotu w chloroformie, używane do syntez, są trwałe, jeśli przechowujemy je w lodówce.

Otrzymywanie (I)

$$2HNO_3 + P_2O_5 \longrightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$$

Do wyrobu używamy następującego aparatu: składa się on z kolby *A* o trzech szyjkach, w której umieszczamy 100 g białego (nie żółtego) kwasu azotowego ($d = 1{,}5$). Kolba jest zatkana trzema korkami, najlepiej szklanymi szlifowanymi (można użyć też zwykłych korków parafinowanych). Przez

jeden z nich przechodzi rurka gazowa nad powierzchnią kwasu w kolbie, służąca do doprowadzania ozonizowanego tlenu. Tlen bierzemy z butli stalowej przy użyciu wentyla redukcyjnego. Aby osuszyć tlen przepuszczamy go przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym, wieżę z watą szklaną, do chwytania porwanego przez prąd tlenu kwasu siarkowego, oraz przez rurkę ozonizatora, którą łączymy z kolbą z kwasem azotowym. Kolba ta połączona jest, za pomocą osadzonej w korku rurki odprowadzającej gaz (N_2O_5), z odbieralnikiem *B*. Gazy z odbieralnika wychodzą przez mały licznik baniek *C* ze stężonym kwasem siarkowym.



Rys. 171. Otrzymywanie pięciotlenku azotu

Początkowo przez aparat przepuszczamy prąd suchego ozonizowanego tlenu w ciągu 10 min. Kolbę *A* umieszczamy w roztworze stałego dwutlenku węgla w etanolu i zamrażamy kwas azotowy, przepuszczając w dalszym ciągu tlen. Łączymy kolbę z odbieralnikiem *B* i na powierzchnię zamrożonego kwasu azotowego w kolbie *A* wsypujemy 125 g pięciotlenku fosforu. Odbieralnik *B* wstawiamy w roztwór dwutlenku węgla w etanolu i zamrażamy go silnie.

Usuwamy teraz spod kolbki *A* mieszaninę oziębiającą. Kwas azotowy topi się, reaguje z pięciotlenkiem fosforu, przy czym tworzy się pięciotlenek azotu sublimujący do *B*. Czynność tę prowadzimy w prądzie ozonizowanego tlenu. Gdy samorzutna reakcja w kolbie ustanie (przestaną się tworzyć brunatne tlenki azotu), kolbę *A* podgrzewamy powoli na łaźni wodnej do temp. 40° i w prądzie tlenu odpędzamy resztę pięciotlenku azotu do odbieralnika.

Następnie usuwamy łaźnię wodną i w ciągu godziny przepuszczamy przez aparat prąd ozonizowanego tlenu, aby wydalić resztki brunatnych tlenków azotu. W odbieralniku znajduje się 42 g pięciotlenku azotu, z którego najlepiej od razu przygotować roztwór w suchym chloroformie.

80. Kwas azotowy *(Acidum nitricum)* HNO_3

$M = 63{,}02$

Własności. Bezbarwna żrąca ciecz, o gęstości 1,502 i współczynniku załamania światła 1,397, wrząca w temp. 86° i krzepnąca w temp. —42°; miesza się z wodą i eterami. Z wieloma związkami organicznymi tworzy mieszaniny wybuchowe. Z wodą tworzy azeotrop ($d = 1{,}412$), wrzący w temp. 120,5° pod ciśn. 760 mmHg.

Gęstość wodnych roztworów HNO_3 w temp. 15°

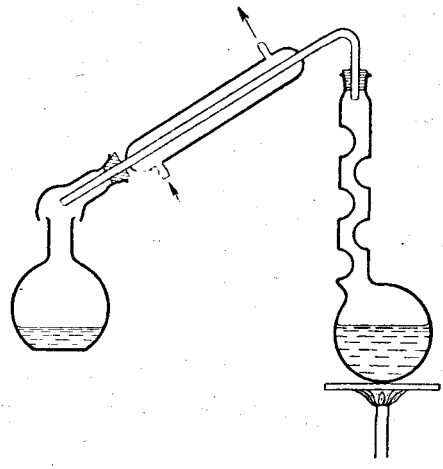
Gęstość	Bé	g HNO_3		Gęstość	Bé	g HNO_3	
		w 100 g	w 100 ml			w 100 g	w 100 ml
1,000	0,0	0,1	0,1	1,225	26,4	36,03	44,1
1,005	0,7	1,0	1,0	1,230	26,9	36,78	45,2
1,010	1,4	1,9	1,9	1,235	27,4	37,53	46,3
1,015	2,1	2,8	2,8	1,240	27,9	38,29	47,5
1,020	2,7	3,7	3,8	1,245	28,4	39,05	48,6
1,025	3,4	4,6	4,7	1,250	28,8	39,82	49,8
1,030	4,1	5,5	5,7	1,255	29,3	40,58	50,9
1,035	4,7	6,38	6,6	1,260	29,7	41,34	52,1
1,040	5,4	7,26	7,5	1,265	30,2	42,10	53,3
1,045	6,0	8,13	8,5	1,270	30,6	42,87	54,4
1,050	6,7	8,99	9,4	1,275	31,1	43,64	55,6
1,055	7,4	9,84	10,4	1,280	31,5	44,41	56,8
1,060	8,0	10,68	11,3	1,285	32,0	45,18	58,1
1,065	8,7	11,51	12,3	1,290	32,4	45,97	59,3
1,070	9,4	12,33	13,2	1,295	32,8	46,72	60,5
1,075	10,0	13,15	14,1	1,300	33,3	47,49	61,7
1,080	10,6	13,95	15,1	1,305	33,7	48,26	63,0
1,085	11,2	14,74	16,0	1,310	34,2	49,07	64,3
1,090	11,9	15,53	16,9	1,315	34,6	49,89	65,6
1,095	12,4	16,32	17,9	1,320	35,0	50,71	66,9
1,100	13,0	17,11	18,8	1,325	35,5	51,53	68,3
1,105	13,6	17,89	19,8	1,330	35,8	52,37	69,7
1,110	14,2	18,67	20,7	1,3325	36,0	52,80	70,4
1,115	14,9	19,45	21,7	1,335	36,2	53,22	71,0
1,120	15,4	20,23	22,7	1,340	36,6	54,07	72,5
1,125	16,0	21,00	23,6	1,345	37,0	54,93	73,9
1,130	16,5	21,77	24,6	1,350	37,4	55,79	75,3
1,135	17,1	22,54	25,6	1,355	37,8	56,66	76,8
1,140	17,7	23,31	26,6	1,360	38,2	57,57	78,3
1,145	18,3	24,01	27,6	1,365	38,6	58,48	79,8
1,150	18,8	24,84	28,6	1,370	39,0	59,39	81,4
1,155	19,3	25,60	29,6	1,375	39,4	60,30	82,9
1,160	19,8	26,36	30,6	1,380	39,8	61,27	84,6
1,165	20,3	27,12	31,6	1,3833	40,0	61,92	85,7
1,170	20,9	27,88	32,6	1,385	40,1	62,24	86,2
1,175	21,4	28,63	33,6	1,390	40,5	63,23	87,9
1,180	22,0	29,38	34,7	1,395	40,8	64,25	89,6
1,185	22,5	30,13	35,7	1,400	41,2	65,30	91,4
1,190	23,0	30,88	36,7	1,405	41,6	66,40	93,3
1,195	23,5	31,62	37,8	1,410	42,0	67,50	95,2
1,200	24,0	32,36	38,8	1,415	42,3	68,63	97,1
1,205	24,5	33,09	39,9	1,420	42,7	69,80	99,1
1,210	25,0	33,82	40,9	1,425	43,1	70,98	101,1
1,215	25,5	34,55	42,0	1,430	43,4	72,17	103,2
1,220	26,0	35,28	43,0	1,435	43,8	73,39	105,3

Gęstość	Bé	g HNO_3		Gęstość	Bé	g HNO_3	
		w 100 g	w 100 ml			w 100 g	w 100 ml
1,440	44,1	74,68	107,5	1,504		96,00	144,4
1,445	44,4	75,98	109,8	1,505	48,4	96,39	145,1
1,450	44,8	77,28	112,1	1,506		96,76	145,7
1,455	45,1	78,60	114,4	1,507		97,13	146,4
1,460	45,4	79,98	116,8	1,508	48,5	97,50	147,0
1,465	45,8	81,42	119,3	1,509		97,85	147,6
1,470	46,1	82,90	121,9	1,510	48,7	98,10	148,1
1,475	46,4	84,45	124,6	1,511		98,32	148,6
1,480	46,8	86,05	127,4	1,512		98,53	149,0
1,485	47,1	87,70	130,2	1,513		98,72	149,4
1,490	47,4	89,60	133,5	1,514		98,90	149,7
1,495	47,8	91,60	136,9	1,515	49,0	99,07	150,1
1,500	48,1	94,09	141,1	1,516		99,21	150,4
1,501		94,60	142,0	1,517		99,34	150,7
1,502		95,08	142,8	1,518		99,46	151,0
1,503		95,55	143,6	1,519		99,57	151,2
				1,520	49,4	99,67	151,5

Otrzymywanie (I)

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + NaHSO_4$$

W retorcie używanej do destylacji kwasów (rys. 172) lub, lepiej, w aparacie do destylacji (ze szlifami) umieszczamy 850 g mielonego, czystego, suchego azotanu sodowego (lub 1010 g azotanu potasowego) i 980 g stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewamy na łaźni piaskowej lub na siatce azbestowej i destylujemy do odbieralnika kwas azotowy ok. 98%-owy. Kwas ten, jeśli zawiera ślady chloru, możemy powtórnie destylować, dodając niewielką ilość sproszkowanego azotanu srebra.



Rys. 172. Destylacja kwasu azotowego

Tlenki azotu usuwamy z kwasu podgrzewając go do temp. 60—80° i przepuszczając przez niego wartki prąd suchego dwutlenku węgla lub suchego powietrza, oczyszczonego od pyłów przez wieżę absorpcyjną z watą szklaną.

Aby otrzymać bardziej stężony kwas azotowy, destylujemy w próżni 1200 g kwasu azotowego z 800 g czystego stężonego kwasu siarkowego ogrzewając

mieszaninę na łaźni w temp. 100°. W tych warunkach kwas azotowy o gęstości 1,4 da nam kwas 96%-owy.

Bardzo stężony kwas azotowy otrzymujemy przez destylację 1000 g kwasu azotowego o gęstości 1,52 z 2000 g czystego stężonego kwasu siarkowego.

Zupełnie bezwodny kwas azotowy otrzymujemy przez dodanie odpowiedniej ilości pięciotlenku azotu do kwasu 98—99%-owego.

Otrzymywanie (II)

Dymiący kwas azotowy otrzymujemy przez nasycenie stężonego kwasu azotowego o gęstości 1,50 dwutlenkiem azotu wytworzonym np. przez ogrzewanie kwasu azotowego ($d = 1{,}41$) ze skrobią lub paraformaldehydem.

Dymiący kwas azotowy możemy też otrzymać przez destylację mieszaniny 1000 g azotanu sodowego, 35 g skrobi ziemniaczanej i 1000 g stężonego kwasu siarkowego, w retorcie z odbieralnikiem chłodzonym wodą. W odbieralniku zbiera się ok. 600 g dymiącego kwasu azotowego ($d = 1{,}51—1{,}52$).

Otrzymywanie (III)

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow N_2O_4$$

$$2N_2O_4 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + N_2O_3$$

Przemysł chemiczny produkuje kwas azotowy przez utlenianie amoniaku tlenem wobec katalizatorów. Jako katalizator używana jest gęsta siatka platynowa, która podgrzana żarzy się dalej sama, gdy przepuszczamy przez nią mieszaninę tlenu lub powietrza zawierającą kilka (do dziesięciu) procent amoniaku. Amoniak spala się na tlenki azotu (brunatne), które absorbujemy albo w wodzie, jeśli chcemy otrzymać kwas azotowy o gęstości 1,4, albo w roztworze wodorotlenku lub węglanu sodowego; powstaje wtedy mieszanina azotanu i azotynu sodowego, z której drogą krystalizacji frakcyjnej wydzielamy oba składniki.

Metoda ta nie nadaje się do laboratorium. Wytwarzanie tlenków azotu z amoniaku możemy zademonstrować, wprowadzając mieszaninę 9 obj. suchego tlenu i 1 obj. suchego amoniaku do rury kwarcowej lub ze szkła trudno topliwego, w której znajduje się zwitek gęstej siatki platynowej (1—2 cm), którą silnie podgrzewamy. Siatka żarzy się, przy czym wydzielają się tlenki azotu, które możemy absorbować w wodzie.

Analiza. Kwas azotowy oznaczamy alkalimetrycznie, miareczkując go, po dwudziestokrotnym rozcieńczeniu wodą, 0,1n wodorotlenkiem potasowym wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n wodorotlenku odpowiada 6,3016 mg kwasu azotowego. Zawartość tlenku azotu w kwasie oznacza się manganometrycznie. Miareczkujemy rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego odmierzoną ilość 0,1n nadmanganianu potasowego silnie zakwaszonego kwasem siarkowym (1 ml 25%-owego H_2SO_4 na 10 ml $KMnO_4$) i podgrzanego do temp. 40° do odbarwienia. 1 ml 0,1n nadmanganianu odpowiada 2,3509 mg HNO_2.

Kwas azotowy do analiz chemicznych powinien zawierać nie więcej niż: 0,5 mg% pozostałości po wyprażeniu, 0,1 mg% Cl, 0,2 mg% SO_4, 0,1 mg% PO_4, 0,4 mg% Fe, 0,5 mg% Ca, 0,003 mg% As, 0,5 mg% metali ciężkich (Pb). Normom tym muszą odpowiadać analityczne kwasy azotowe o gęstościach 1,5; 1,2; 1,3; 1,4; 1,52.

81. Kwas nitrozylosiarkowy *(Acidum nitrosulfonicum)* $ONOSO_3H$

[Kwas nitrosulfonowy]

$M = 127{,}08$

Własności. Bezbarwne rombowe kryształy, topiące się w temp. 73°, rozpuszczalne w kwasie siarkowym, rozkładające się pod wpływem wody.

Otrzymywanie (I)

$$HNO_3 + SO_2 \longrightarrow ONOSO_3H$$

Do kolbki nalewamy 100 g dymiącego kwasu azotowego, chłodzimy ją lodem i nasycamy kwas suchym dwutlenkiem siarki, aż zawartość kolby skrzepnie. Wydzielone kryształy odsączamy w lejku ze szkła porowatego i suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

82. Chlorek nitrozylu *(Nitrosylum chloratum)* NOCl

$M = 65{,}47$

Własności. Żółty, trujący, żrący gaz, rozpuszczalny w dymiącym kwasie siarkowym, skraplający się na żółtoczerwoną ciecz (o gęstości 1,417) w temp. −5,5° i zestalający się w temp. −64,5° (kryształy). 1 ml gazu w warunkach normalnych waży 2,99 mg.

Otrzymywanie (I)

$$POCl_3 + 3NaNO_2 \longrightarrow 3NOCl + Na_3PO_4$$

Do kolby o trzech szyjkach ze szlifami, zaopatrzonej w mieszadło elektryczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, wsypujemy 120 g suchego sproszkowanego azotynu sodowego. Kolbę chłodzimy do temp. −20° mieszaniną oziębiającą i mieszając wkraplamy 160 g tlenochlorku fosforu. Następnie usuwamy mieszaninę oziębiającą i powoli przez chłodnicę zwrotną (zatrzymującą tlenochlorek fosforu) oddestylowujemy chlorek nitrozylu. Wydzielony gaz możemy skroplić przepuszczając go przez wężownicę chłodzoną lodem z solą do odbieralnika chłodzonego roztworem dwutlenku węgla w acetonie. Możemy również przygotowywać roztwory tego gazu w rozpuszczalnikach organicznych; roztwory te używane są do syntez.

Otrzymywanie (II)

$$ONOSO_3H + HCl \longrightarrow NOCl + H_2SO_4$$

Do kolby chłodzonej lodem wlewamy 200 g dymiącego kwasu azotowego ($d = 1{,}50$) i nasycamy kwas w temp. poniżej 5° suchym dwutlenkiem siarki. Mieszaninę odstawiamy na przeciąg paru godzin, aż skrzepnie tworząc kryształy, które umieszczamy w kolbce destylacyjnej, po czym dodajemy 35 ml stężonego kwasu siarkowego. Do kolbki wprowadzamy rurkę szklaną osadzoną w korku pokrytym lakierem kwasoodpornym i sięgającą prawie dna. Przez mieszaninę znajdującą się w kolbce najpierw przepuszczamy prąd suszonego powietrza, aby usunąć znajdujące się w niej tlenki azotu, podgrzewając kolbkę na wrzącej łaźni wodnej.

Usuwanie tlenków azotu trwa zwykle 3—4 godz. Kolbkę ochładzamy do 55°, łączymy ją z wężownicą chłodzoną mieszaniną stałego dwutlenku węgla i acetonu i z odbieralnikiem dla skroplonych gazów chłodzonym w tej samej mieszaninie. Przez ogrzaną kolbkę z kwasem nitrozylosiarkowym przepuszczamy suchy chlorowodór (300 baniek na minutę) destylując chlorek nitrozylu do odbieralnika w ciągu 2—3 godz, w sumie 34 ml.

Związek ten zawiera chlorowodór. Uwalniamy go od chlorowodoru łącząc kolbkę zawierającą chlorek nitrozylu, chłodzony mieszaniną oziębiającą, z chłodnicą zwrotną chłodzoną do —45° roztworem dwutlenku węgla w acetonie. Chłodnica zwrotna jest zamknięta rurką z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu, aby chronić wnętrze aparatu od wilgoci. Kolbkę zawierającą chlorek nitrozylu umieszczamy w łaźni o temp. —5°. Gaz ten wrze i skrapla się w chłodnicy zwrotnej, tracąc chlorowodór, co trwa około 30 min. Następnie destylujemy go przez wężownicę do odbieralnika, chłodzonego do temp. —45°, odrzucając pierwszą frakcję 3—4 ml, zawierającą ślady chlorowodoru.

Otrzymujemy 27 g czystego chlorku nitrozylu.

Analiza. Próbkę chlorku nitrozylu zatapiamy w małej bańce szklanej zakończonej zatopioną kapilarą. Bańkę wrzucamy do nadmiaru 2n wodorotlenku potasowego i odlamujemy koniec kapilary. Chlorek nitrozylu reaguje z wodorotlenkiem potasowym, tworząc chlorek i azotyn sodowy. W płynie oznaczamy chlor metodą Volharda oraz azotyn manganometrycznie.

83. Woda królewska *(Aqua regia)*

Mieszanina stężonego kwasu azotowego i kwasu solnego, zawierająca chlorek nitrozylu, rozpuszczająca metale szlachetne.

300 g stężonego kwasu solnego mieszamy z 100 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$). Bardziej rozcieńczoną wodę królewską otrzymujemy przez zmieszanie kwasów 25%-owych.

84. Bromek nitrozylu *(Nitrosylum bromatum)* NOBr

$M = 109{,}93$

Własności. Jest to brunatny gaz, rozkładający się w obecności wody. Rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Krzepnie w temp. −55,5°. Wrze w temp. −2° (760 mmHg).

Otrzymywanie

$$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$$

W kolbie ze szklanym szlifem umieszcza się ok. 80 g suchego bromu. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną, na której górny koniec założono rurkę z chlorkiem wapniowym, oraz w rurkę szklaną sięgającą prawie dna kolby, którą doprowadza się tlenek azotu. Brom chłodzi się do temp. 0°, nasyca suchym tlenkiem azotu, a następnie, w miarę nasycania, obniża temperaturę zawartości kolby do −10°. Doprowadzanie tlenku azotu przerywa się wtedy, gdy przyrost masy kolby wyniesie 28 g. W kolbie znajduje się skroplony bromek nitrozylu zawierający tlenki azotu. Tlenki te można usunąć przepuszczając przez płyn strumień suchego dwutlenku węgla. Bromek nitrozylu oczyszcza się destylując go i ogrzewając na łaźni w temp. 24° C. Destylat zbiera się w odbieralniku chłodzonym lodem z solą.

85. Fosfor *(Phosphorus)* P_4

$M = 124{,}08$

Własności. Fosfor biały (*Phosphorus albus*). Jest to żółtawa, woskowata masa o gęstości 1,82. Topi się w temp. 44,1°. Wrze w temp. 280° (760 mmHg). Fosfor w obecności tlenu zapala się w temp. 34°. Nie rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszcza się w dwusiarczku węgla. Trudniej rozpuszcza się w benzenie, alkoholu, eterze, chloroformie i ciekłym amoniaku. Fosfor biały świeci w ciemności i utlenia się na powietrzu.

Fosfor czerwony (*Phosphorus amorphus*). Jest to czerwony proszek o gęstości 2,20. Nie rozpuszcza się w dwusiarczku węgla, eterze i wodzie; rozpuszcza się nieznacznie w etanolu. Topi się w temp. 590° pod ciśnieniem 43 atmosfer. Wrze w temp. 280°. Zapala się w temp. 200°. Fosfor czerwony nie utlenia się łatwo na powietrzu i nie świeci w ciemności.

Otrzymywanie fosforu białego

$$2H_3PO_4 + 5C \longrightarrow 2P + 3H_2O + 5CO$$

Fosfor biały otrzymuje się obecnie z fosforanów wapniowych przez stapianie ich w piecach elektrycznych z piaskiem i węglem. Otrzymywanie fosforu w laboratorium nie opłaca się.

Dawniej fosfor otrzymywano z popiołu (po wyprażeniu kości), zawierającego (do 39%) fosfor pod postacią fosforanu wapniowego. Mieszano 100 g mielonego popiołu kostnego z 900 g kwasu siarkowego i 9500 ml wody. Roztwór ogrzewano przez kilka godzin w temp. 40°. Powstały osad gipsu odsączano, a przesącz zagęszczano na ogniu do syropu. Syrop po wymieszaniu z 200 g sproszkowanego węgla drzewnego suszono i umieszczano w retorcie z glinki ogniotrwałej, połączonej rurą miedzianą z odbieralnikiem, w którym znajdowała się woda. Retortę prażono do białości w piecu koksowym zasilanym miechem. Z mieszaniny wydzielał się fosfor, który destylowano i zbierano pod wodą. Ponieważ otrzymywany tą drogą fosfor był bardzo zanieczyszczony, topiono go pod wodą, sączono, odbarwiano przez wstrząsanie z ciepłą mieszaniną 10%-owego kwasu siarkowego z 10%-owym dwuchromianem potasowym i przemywano gorącą wodą.

Arsen z fosforu białego usuwa się wytrząsając go parokrotnie z kwasem azotowym o gęstości 1,1, ogrzanym do temp. 50°, biorąc na 1 część wagową fosforu 2 części kwasu.

Fosfor biały można rozpylić, topiąc go przez ogrzanie z 20%-owym wodnym roztworem mocznika i wytrząsając tak długo, aż ciecz ochłodzi się i fosfor zetnie się w niej na pył. Zamiast roztworu mocznika można użyć alkoholu o gęstości 36 Bé.

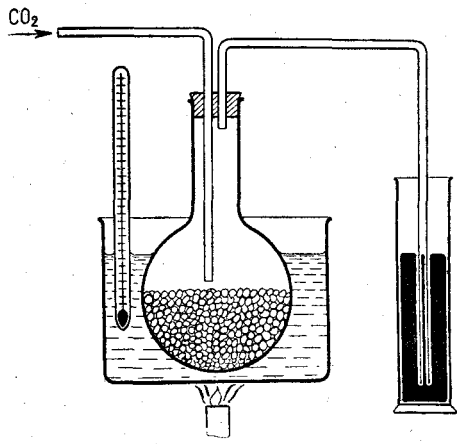
Z apatytu otrzymuje się fosfor w piecach elektrycznych, prażąc w temp. 1300—1500° mieszaninę (w postaci proszku): 1000 g apatytu, 500 g węgla drzewnego i 500 g miałkiego piasku; fosfor destyluje się do odbieralnika z wodą. Fosfor taki odbarwia się przez wstrząsanie z gorącym 1—5%-owym kwasem azotowym i z gorącą wodą. Fosfor biały otrzymuje się również przez prażenie 10 cz. opiłków glinu, 3 cz. piasku i 10 cz. sproszkowanego apatytu.

Fosfor biały można oczyścić destylując go z parą wodną w atmosferze dwutlenku węgla. Fosfor umieszcza się w kolbie połączonej z chłodnicą, kociołkiem parowym i aparatem Kippa (lub butlą stalową) jako źródłem dwutlenku węgla. Drugi koniec chłodnicy zanurzony jest w odbieralniku z wodą. Kolbę napełnia się CO_2, podgrzewa ją i przepuszcza strumień pary wodnej łącznie z powolnym strumieniem CO_2. Fosfor przechodzi do odbieralnika, gdzie zbiera się na jego dnie pod wodą.

Otrzymywanie fosforu czerwonego

Fosfor czerwony otrzymuje się podczas długotrwałego ogrzewania fosforu białego bez dostępu powietrza w temp. 250—260° (rys. 173). Na łaźni olejowej lub metalowej umieszcza się kolbę zamkniętą korkiem z osadzonymi w nim dwiema rurkami szklanymi. Przez jedną z nich, sięgającą po połowy kolby, doprowadza się powolny strumień suchego dwutlenku węgla z butli lub z aparatu Kippa. Przez drugą rurkę, której koniec zanurzony jest w małym naczyniu z rtęcią (wentyl rtęciowy), odprowadza się dwutlenek węgla. Kolbę napeł-

nia się do połowy białym fosforem osuszonym bibułą od wody i przepuszcza suchy dwutlenek węgla, najpierw szybko, aby usunąć powietrze, a następnie bardzo powoli, tak aby CO_2 w kolbie znajdował się pod ciśnieniem słupa rtęci odpowiadającego zanurzeniu rurki wentyla w rtęci. Kolbę ogrzewa się na łaźni do temp. 250—260°. Po upływie 30—50 godz biały fosfor przechodzi całkowicie w fosfor czerwony. Ślady białego fosforu usuwa się przemywając otrzymany fosfor czerwony dwusiarczkiem węgla lub gotując go w roztworze wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}3$) i przemywając wodą. Otrzymany fosfor czerwony suszy się w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym.



Rys. 173. Otrzymywanie fosforu czerwonego

Fosfor czerwony otrzymuje się również z fosforu białego ogrzewając przez $^1/_2$—1 godz 100 g białego fosforu z 500 g oleju wazelinowego ($d = 0{,}89$) w temp. 350°. Po ochłodzeniu otrzymany fosfor czerwony wymywa się od oleju benzyną i oczyszcza od ewentualnych śladów fosforu białego tak, jak podano wyżej.

Analiza. W celu oznaczenia zawartości fosforu w fosforze białym i czerwonym utlenia się odważone próbki w stężonym kwasie azotowym (do zupełnego rozpuszczenia). W otrzymanym roztworze oznacza się kwas fosforowy metodą grawimetryczną, strącając go mieszaniną magnezową lub mieszaniną molibdenową. Takie zanieczyszczenia, jak: wapń, krzemionkę i arsen, można wykryć zwykłymi metodami analitycznymi.

W przypadku fosforu czerwonego kwas fosforawy wykrywa się w wyciągu wodnym, dodając roztworu chlorku rtęciowego (osad). Kwas fosforowy wykrywamy mieszaniną magnezową, fosfor biały zaś — w wyciągu benzenowym, dodając amoniakalnego roztworu azotanu srebrowego (ciemny osad). Zawartość wody oznaczamy ważąc próbkę po wysuszeniu w temp. 105°.

86. Fosforowodór *(Hydrogenium phosphoratum)* PH_3

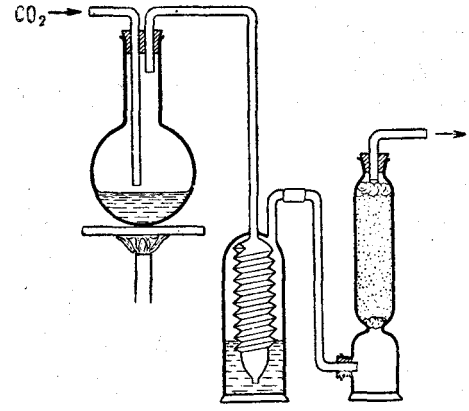
$M = 34{,}04$

Własności. Jest to bezbarwny, trujący, palny gaz o swoistej, przykrej woni. Nie rozpuszcza się w wodzie gorącej. W 100 ml wody zimnej w temp. 17° rozpuszcza się 26 ml fosforowodoru. Rozpuszcza się łatwiej w etanolu, eterze i roztworze chlorku miedziawego. Wrze w temp. —87,4°. Krzepnie w temp. —133,5°. Masa 1 mililitra gazowego PH_3 w warunkach normalnych wynosi 1,529 mg. Masa 1 mililitra ciekłego PH_3 (w temp. —90°) wynosi 0,746 g.

Otrzymywanie (I)

$$4P + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow 3NaH_2PO_2 + PH_3$$

W kolbie okrągłodennej umieszcza się 10 g białego fosforu i 120 ml $30^0/_0$-owego roztworu wodorotlenku sodowego (rys. 174). Szyjkę kolby zamyka się korkiem z osadzonymi w nim dwoma rurkami szklanymi. Przez jedną z nich, sięgającą prawie do dna kolby, doprowadza się dwutlenek węgla, a przez drugą, której wylot połączony jest z płuczką zawierającą stężony kwas solny (lub alkoholowy roztwór wodorotlenku potasowego), odprowadza się gazy: PH_3, CO_2 oraz P_2H_4. W płuczce zostaje pochłonięty P_2H_4 (samozapalny), a CO_2 i PH_3 przechodzą do następnej z kolei płuczki, napełnionej wapnem sodowanym, gdzie zostaje pochłonięty CO_2. Nieosuszony PH_3 zbieramy w gazometrze nad wodą lub suszymy go przepuszczając przez wieżę z $CaCl_2$.



Rys. 174. Otrzymywanie fosforowodoru

Po napełnieniu kolby substancjami wyjściowymi przepuszcza się przez nią dwutlenek węgla (w celu usunięcia powietrza, w którym zapala się samorzutnie fosforowodór), a następnie powoli ją ogrzewa. Tworzy się fosforowodór, który po przejściu przez płuczki zbierze się w gazometrze.

Posługując się opisaną wyżej aparaturą można otrzymać również fosforowodór używając następujących substancji wyjściowych: fosfor biały (1 cz.), wapno gaszone (16 cz.) i woda (140 cz.). Gaz nadaje się do syntez.

Otrzymywanie (II)

$$PH_4J + KOH \longrightarrow PH_3 + KJ + H_2O$$

W kolbie destylacyjnej umieszcza się 73 g jodku fosfoniowego, zalewa eterem i zamyka korkiem z osadzonym w nim wkraplaczem i rurką szklaną doprowadzającą CO_2. Kolbę, po napełnieniu dwutlenkiem węgla, chłodzi się i wkrapla do niej stopniowo $10^0/_0$-owy roztwór wodorotlenku sodowego. Tworzy się czysty fosforowodór, który oczyszcza się i suszy, jak podano wyżej. Otrzymuje się ok. 10 l tego gazu.

Fosforowodór otrzymuje się również z jodku fosfoniowego działając na niego wilgotnym eterem, wodą lub słabym roztworem wodorotlenku sodowego. Najlepiej jest używać jodku fosfoniowego w kawałkach, zmieszanego z kawałkami szkła.

87. Jodek fosfoniowy *(Phosphonium jodatum)* PH_4J

$M = 161{,}97$

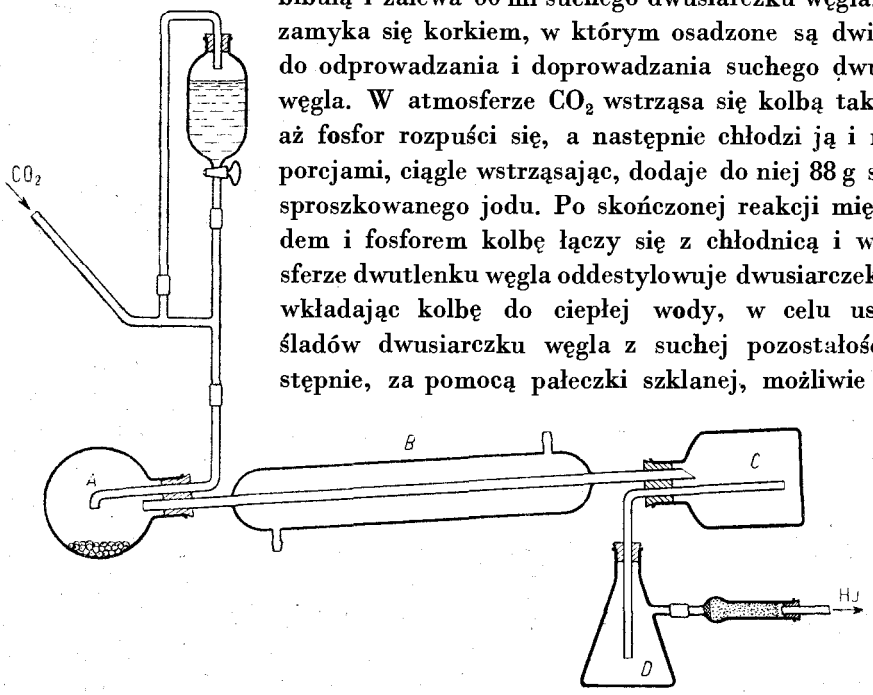
Własności. Bezbarwne kryształy o gęstości 2,86, sublimujące w temp. 61,8°. Wrze w temp. 80°. Rozkłada się pod działaniem wody, alkoholu i roztworów wodorotlenków alkaliów.

Otrzymywanie (I)

$$P_4 + 4J_2 \longrightarrow 2P_2J_4$$

$$10P_2J_4 + 13P_4 + 128H_2O \longrightarrow 40PH_4J + 32H_3PO_4$$

Do syntezy używa się aparatu podanego na rysunku 175. W kolbie *A* umieszcza się 50 g białego fosforu w postaci drobnych kawałków wysuszonych bibułą i zalewa 60 ml suchego dwusiarczku węgla. Kolbę zamyka się korkiem, w którym osadzone są dwie rurki do odprowadzania i doprowadzania suchego dwutlenku węgla. W atmosferze CO_2 wstrząsa się kolbą tak długo, aż fosfor rozpuści się, a następnie chłodzi ją i małymi porcjami, ciągle wstrząsając, dodaje do niej 88 g suchego sproszkowanego jodu. Po skończonej reakcji między jodem i fosforem kolbę łączy się z chłodnicą i w atmosferze dwutlenku węgla oddestylowuje dwusiarczek węgla, wkładając kolbę do ciepłej wody, w celu usunięcia śladów dwusiarczku węgla z suchej pozostałości. Następnie, za pomocą pałeczki szklanej, możliwie szybko



Rys. 175. Otrzymywanie jodku fosfoniowego

wyjmuje się z kolby pozostałość składającą się z czterojodku fosforu i fosforu (możliwie w atmosferze dwutlenku węgla) i proszkuje ją w moździerzu. Niekiedy zdarza się, że mieszaniną zapala się samorzutnie.

Otrzymany proszek z powrotem umieszcza się w kolbie *A* zamkniętej korkiem, w którym osadzone są: rozdzielacz, rurka szklana (do CO_2) i szeroka rura — chłodnica zwrotna pokryta płaszczem szklanym *B*. Przez rurkę szklaną doprowadza się CO_2 i wkrapla wodę z wkraplacza (patrz rys. 175). Drugi koniec chłodnicy osadza się w odbieralniku *C*, który łączymy z suchą płuczką *D*.

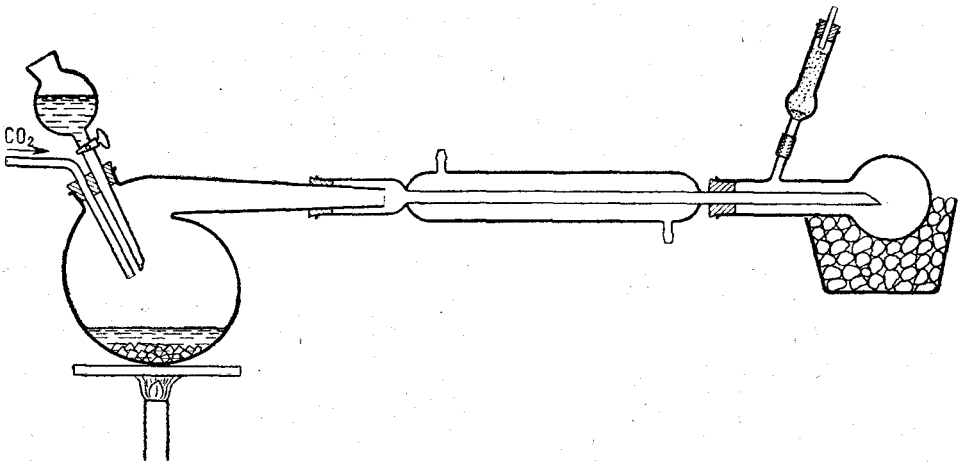
Płuczkę z kolei łączy się poprzez rurkę zawierającą chlorek wapniowy (chroniący wnętrze aparatu od wilgoci powietrza) z płuczkami zawierającymi wodę. Służą one do pochłaniania jodowodoru.

Aparat napełnia się suchym dwutlenkiem węgla i stopniowo dodaje z wkraplacza 30 ml wody do mieszaniny fosforu i czterojodku fosforu. Mieszanina reakcyjna nagrzewa się i powstaje jodek fosfoniowy, który sublimuje do chłodnicy i odbieralnika. Po skończonej reakcji, w celu usunięcia resztek PH_4J, kolbę wkłada się do gorącej wody i, przepuszczając CO_2, sublimuje jodek fosfoniowy do chłodnicy. Następnie kolbę odłącza się, a chłodnicę zamyka gumowym korkiem z rurką do doprowadzania suchego dwutlenku węgla i przechyla w kierunku odbieralnika *C*, umieszczonego w lodzie z solą. Do płaszcza chłodnicy doprowadza się wodę podgrzaną do temp. 80°, a przez rurkę wpuszcza się dwutlenek węgla. W strumieniu dwutlenku węgla jodek fosfoniowy sublimuje z chłodnicy do odbieralnika. Trwa to 2—3 godz. W odbieralniku zbiera się 56—64 g tego związku.

Otrzymywanie (II)

$$13P_4 + 18J_2 + 84H_2O \longrightarrow 28PH_4J + 12H_4P_2O_7 + 8HJ$$

W retorcie z tubusem (rys. 176) umieszcza się 50 g drobno pokrajanego, wysuszonego białego fosforu i zalewa 60 ml suchego dwusiarczku węgla. Re-



Rys. 176. Otrzymywanie jodku fosfoniowego

tortę zamyka się korkiem z osadzonymi w nim wkraplaczem i rurką do doprowadzania suchego dwutlenku węgla. Szyjkę retorty łączy się z chłodnicą (o szerokiej rurze wewnętrznej), a tę z kolei z odbieralnikiem chłodzonym lodem z solą. Odbieralnik łączy się poprzez rurkę z chlorkiem wapniowym z płuczkami zawierającymi wodę. Służą one do pochłaniania jodowodoru.

Do retorty wprowadza się strumień suchego dwutlenku węgla w celu wy-

parcia powietrza i miesza jej zawartość do całkowitego rozpuszczenia się fosforu. Następnie, powoli chłodząc retortę wodą z lodem, dodaje się 85 g sproszkowanego suchego jodu. Po reakcji jodu z fosforem odpędza się z retorty przez chłodnicę dwusiarczek węgla* w atmosferze dwutlenku węgla, podgrzewając retortę w ciepłej wodzie. Dwusiarczek węgla usuwamy z odbieralnika, który suszymy. Z wkraplacza wkrapla się stopniowo do kolby 25 ml wody tak, aby mieszanina w retorcie nagrzewała się powoli. Zaczyna sublimować jodek fosfoniowy do chłodnicy i odbieralnika. Po dodaniu wody retortę podgrzewa się na łaźni w atmosferze dwutlenku węgla, aby usunąć z niej resztki jodku fosfoniowego. Następnie retortę odłącza się, a chłodnicę zamyka się korkiem z rurką do doprowadzania dwutlenku węgla. Do płaszcza chłodnicy doprowadza się wodę podgrzaną do temp. 80°, a przez rurkę wpuszcza się dwutlenek węgla. W strumieniu CO_2 jodek fosfoniowy sublimuje do odbieralnika, gdzie gromadzi się go około 80 g. Płuczki po reakcji zawierają wodny roztwór jodowodoru.

Otrzymany jodek fosfoniowy należy niezwłocznie umieścić w słoiku ze szklanym korkiem, ponieważ wilgoć powietrza rozkłada jodek fosfoniowy z wytworzeniem trującego fosforowodoru.

Jodek fosfoniowy otrzymuje się również ogrzewając 30 g czerwonego fosforu ze 100 ml kwasu jodowodorowego ($d = 1{,}96$) przez 12 godz. na wrzącej łaźni wodnej (lub przez 2 godz w temp. 160°). Metoda ta jest kłopotliwa i niebezpieczna, ponieważ w rurze wytwarza się zwykle dość duże ciśnienie.

Analiza. Zawartość jodku fosfoniowego w preparacie oznaczamy działając na niego wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Próbkę preparatu, najlepiej zmieszaną z wyprażonym piaskiem, umieszcza się w kolbce destylacyjnej połączonej z azotometrem napełnionym 40%-owym wodorotlenkiem potasowym. Kolbka zamknięta jest korkiem kauczukowym z osadzonym w nim małym wkraplaczem i rurką do doprowadzania dwutlenku węgla.

Aparat napełniamy dwutlenkiem węgla tak długo, aż w azotometrze nie będą pojawiały się bańki powietrza. Następnie wkraplamy, w powolnym strumieniu dwutlenku węgla, 10%-owy wodorotlenek potasowy w nadmiarze, chłodząc kolbę lodem. W azotometrze zbiera się wydzielony fosforowodór. Z objętości, jaką zajmuje fosforowodór, oblicza się ilość jodku fosfoniowego. Zawartość kolbki rozcieńcza się wodą, ilościowo odsącza piasek i przemywa go wodą. Przesącz zobojętnia się kwasem azotowym i oznacza w nim jod argentometrycznie. Z ilości jodu obliczamy zawartość jodku fosfoniowego.

88. Fosfam *(Phospham)* $(PHN_2)_n$

$$M = n \cdot 60{,}04$$

Własności. Jest to bezpostaciowy, bezbarwny proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie i etanolu, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym. Proszek ten nie topi się.

---

* Dwusiarczek węgla z odbieralnika usuwa się i suszy.

Otrzymywanie

$$PCl_5 + 7NH_3 \longrightarrow PHN_2 + 5NH_4Cl$$

W kolbie destylacyjnej o szerokiej rurce bocznej zamkniętej rurką z wapnem palonym (dla ochrony przed wilgocią powietrza) umieszcza się 50 g sproszkowanego pięciochlorku fosforu. Kolbkę zamyka się korkiem z osadzoną w nim rurką doprowadzającą suchy amoniak, chłodzi lodem i doprowadza do kolby suchy amoniak, wstrząsając zawartość kolby od czasu do czasu, aż do chwili, gdy pięciochlorek fosforu przestanie go pochłaniać. Po nasyceniu amoniakiem kolbę pozostawia się pod niewielkim nadciśnieniem tego gazu przez dobę, a następnie umieszcza się na łaźni piaskowej i łączy z odbieralnikiem chłodzonym wodą (drugą kolbą destylacyjną). Następnie kolbę ogrzewa się i przepuszcza przez nią strumień suchego dwutlenku węgla. Gromadzący się w odbieralniku chlorek amonowy sublimuje. Po odpędzeniu go w kolbie pozostaje fosfam.

89. Trójchlorek fosforu *(Phosphorus trichloratus)* PCl_3

$M = 137{,}39$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca, dymiąca ciecz o gęstości 1,574 i współczynniku załamania światła 1,516. Wrze w temp. 73,5° (760 mmHg). Krzepnie w temp. −111,8°. Związek ten rozkłada się pod wpływem wody i alkoholi. Rozpuszcza się w eterze, benzenie, chloroformie, czterochlorku węgla i dwusiarczku węgla.

Otrzymywanie

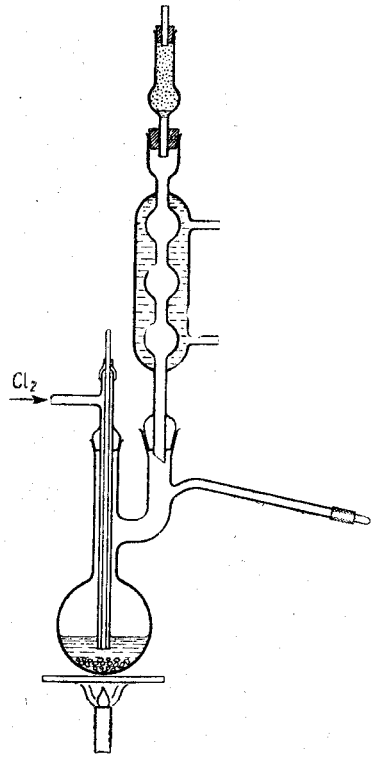
$$P_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$

W dużej kolbie Claisena (rys. 177) umieszcza się 300 g czerwonego fosforu i pokrywa go 350—400 g trójchlorku fosforu. Jedną szyjkę kolby zamyka się korkiem szklanym ze szlifem z osadzoną w nim szeroką rurką szklaną do doprowadzania chloru. Rurka ta powinna być szeroka, aby wytworzony podczas reakcji stały pięciochlorek fosforu nie zatykał rurki doprowadzającej chlor. W drugiej szyjce kolby umieszcza się chłodnicę zwrotną, również o szerokiej rurce wewnętrznej. Chłodnicę zamyka się u góry rurką zawierającą kawałki pumeksu i pięciotlenek fosforu. Chroni ona wnętrze kolby przed wilgocią powietrza. Rurkę boczną kolby zamyka się pręcikiem szklanym za pomocą kawałka rurki gumowej.

Przez szeroką rurkę doprowadza się suchy chlor do kolby (z butli stalowej). W obwód rurki doprowadzającej chlor włącza się wentyl bezpieczeństwa, napełniony stężonym kwasem siarkowym, aby w razie zatkania przewodów aparatu przez pięciochlorek fosforu chlor mógł uchodzić przez wentyl i aby nie powodował wyrwania korków z kolby. W razie braku kolby Claisena ze

szlifami rurkę i chłodnicę zwrotną umocowuje się w szyjkach kolby za pomocą korków z azbestu uszczelnionych cementem sporządzonym z tlenku ołowiu i gliceryny. Cement ten jest odporny na działanie chloru i trójchlorku fosforu.

Kolbę podgrzewa się na łaźni piaskowej, aby trójchlorek fosforu energicznie wrzał, a następnie stopniowo doprowadza się chlor tak, aby nadmiar jego nie wydzielał się z aparatu. Ilość trójchlorku fosforu w kolbie wzrasta, znika natomiast z niej fosfor. Reszta fosforu rozpuści się, gdy do kolby doprowadzi się 1010 g chloru.



Rys. 177. Otrzymywanie trójchlorku fosforu

Z kolei do roztworu tego dodajemy nieznaczną ilość białego fosforu, aby utworzoną w czasie reakcji niewielką ilość pięciochlorku fosforu przeprowadzić w trójchlorek fosforu. Ciecz odstawia się na kilka godzin, łączy kolbę z chłodnicą i odbieralnikiem chronionym od wilgoci powietrza rurką z P_2O_5, usuwa chłodnicę zwrotną i rurkę doprowadzającą chlor, zamyka szyjki kolby korkiem z termometrem (szklanym lub ostatecznie kauczukowym) i korkiem pełnym, po czym destyluje się trójchlorek fosforu podgrzewając kolbę na łaźni wodnej. Wydajność około 94%.

Zamiast fosforu czerwonego jako substancji wyjściowej można użyć fosforu białego. Reakcja przebiega wtedy gwałtowniej, w związku z czym należy doprowadzać wolniej chlor. Jeśli nie mamy trójchlorku fosforu, możemy ogrzewać w kolbie sam fosfor czerwony. Początkowo chlor doprowadzamy bardzo wolno, dopóki nie utworzy się odpowiednia ilość trójchlorku fosforu, która pokryje fosfor. Kolbę na początku napełniamy suchym dwutlenkiem węgla, a następnie silnie ją podgrzewamy i doprowadzamy Cl_2.

Trójchlorek fosforu przechowujemy w naczyniach szczelnie zamkniętych szklanymi korkami, ponieważ pod wpływem pary wodnej z powietrza ulega on rozkładowi.

90. Pięciochlorek fosforu *(Phosphorus pentachloratus)* PCl_5

$M = 208{,}31$

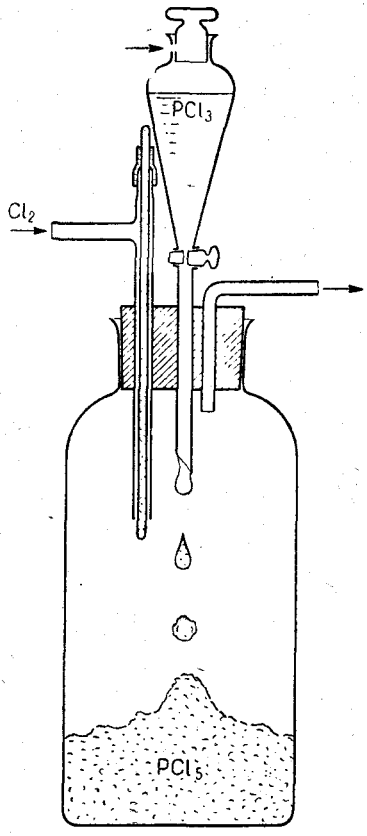
Własności. Tworzy żółtawe kryształy, dymiące na powietrzu, o ostrej swoistej woni i silnie żrących właściwościach; gęstość 1,599. Sublimuje w temp.

162°. Topi się w temp. 148° (pod ciśnieniem). Rozpuszcza się w czterochlorku węgla i dwusiarczku węgla. Rozkłada się pod wpływem wody i alkoholi.

Otrzymywanie (I)

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

Reakcję przeprowadzamy w słoiku z doszlifowanym korkiem, który zastępujemy czasowo gumowym (rys. 178). Po skończonej reakcji słoik służyć będzie do przechowywania pięciochlorku fosforu. W korku gumowym wywierca się 3 otwory. W jednym z nich umieszcza się szeroką rurkę, którą doprowadza się chlor. Jest ona zaopatrzona w pręcik służący do przetykania rurki w razie zatkania jej pięciochlorkiem fosforu. Pręcik umocowany jest za pomocą kawałka rurki gumowej nasmarowanej wazeliną, aby lekko chodził. W drugim otworze umieszcza się zgiętą pod kątem prostym rurkę do doprowadzania nadmiaru chloru, który absorbowany jest w płuczce napełnionej stężonym roztworem wodorotlenku sodowego. W trzecim otworze umieszcza się wkraplacz z trójchlorkiem fosforu.



Rys. 178. Otrzymywanie pięciochlorku fosforu

Przez słoik przepuszcza się silny strumień chloru w celu usunięcia powietrza, a następnie dodaje powoli z wkraplacza trójchlorek fosforu. Podczas wkraplania doprowadza się nieustannie chlor. Na dno słoika opadają kryształki pięciochlorku fosforu. Dopływ chloru i wkraplanie trójchlorku fosforu należy tak regulować, aby niewielka tylko ilość nieprzereagowanego chloru przechodziła do płuczki. Wydajność: ze 100 g PCl_3 otrzymuje się 150 g PCl_5.

Po zakończeniu wkraplania słoik napełnia się chlorem, zamyka szklanym korkiem i pozostawia na 24 godz w temperaturze pokojowej. Resztki nieprzereagowanego trójchlorku fosforu łączą się z chlorem na pięciochlorek fosforu. Należy przy tym pamiętać o powleczeniu szlifu korka cienką warstewką wazeliny.

Nadmiar chloru z otrzymanego preparatu usuwa się przepuszczając przez słoik silny strumień suchego dwutlenku węgla. Pięciochlorek fosforu oczyszcza się przez sublimację.

Otrzymywanie (II)

$$P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$$

W kolbie destylacyjnej rozpuszcza się 150 g białego fosforu w 600 ml suchego dwusiarczku węgla. Kolbę zamyka się korkiem z osadzoną w nim szeroką rurką do doprowadzania chloru nad powierzchnię cieczy. Boczną rurkę kolby zamyka się rurką z pięciotlenkiem fosforu, chroniącą wnętrze kolby od wilgoci powietrza. Kolbę chłodzi się i wprowadza chlor. Najpierw tworzy się trójchlorek fosforu przy objawach świecenia, a następnie powstaje pięciochlorek wytrącający się z roztworu. Jeżeli roztwór nie absorbuje chloru i nadmiar jego uchodzi z kolby, przerywa się dopływ chloru i odstawia zawartość kolby na parę godzin. Następnie w celu usunięcia CS_2 umieszcza się kolbę na łaźni wodnej, łączy z chłodnicą i podgrzewa. Pozostaje żółtawa masa pięciochlorku fosforu, którą przenosimy do słoika ze szklanym korkiem.

Analiza. Próbkę pięciochlorku fosforu odważa się w cienkościennej ampułce. Ampułkę zatapia się i po wrzuceniu do zlewki z wodą rozgniata szklanym prętem. W otrzymanym roztworze chlor oznacza się argentometrycznie metodą Volharda; kwas fosforowy oznacza się przez wytrącenie mieszaniną molibdenową.

91. Tlenochlorek fosforu *(Phosphorus oxychloratus)* $POCl_3$

$M = 153{,}39$

Własności. Jest to bezbarwna, dymiąca, żrąca ciecz o ostrej woni, gęstości 1,675 i współczynniku załamania światła 1,460. Wrze w temp. 107,23°; krzepnie w temp. 1,25°. Rozkłada się pod działaniem wody i alkoholi.

Otrzymywanie (I)

$$3PCl_3 + KClO_3 \longrightarrow 3POCl_3 + 3KCl$$

W kolbie okrągłodennej ze szklanym szlifem umieszcza się 32 g suchego, sproszkowanego chloranu potasowego i zalewa 40 g tlenochlorku fosforu. Kolbę łączy się z kulkową chłodnicą zwrotną. U góry chłodnicy umieszcza się wkraplacz zawierający 100 g trójchlorku fosforu, który z początku dodajemy powoli, chłodząc przy tym kolbę wodą, a kiedy reakcja przebiega mniej gwałtownie — nieco szybciej. W czasie reakcji roztwór wrze i odbarwia się. Otrzymany roztwór przelewa się do kolby destylacyjnej ze szklanym szlifem i oddestylowuje z niego tlenochlorek fosforu ogrzewając kolbę na łaźni. Otrzymujemy około 145 g tlenochlorku fosforu.

Analiza. Próbkę tlenochlorku ważymy i zatapiamy w cienkościennej ampułce szklanej. Ampułkę wrzucamy do zlewki z wodą i rozgniatamy ją prętem szklanym. W otrzymanym roztworze oznaczamy kwas fosforowy metodą molibdenową, a chlor — metodą Volharda.

92. Trójbromek fosforu *(Phosphorus tribromatus)* PBr_3

$M = 270{,}77$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca, dymiąca ciecz o gęstości 2,852 i współczynniku załamania światła 1,697. Wrze w temp. 172,9° (760 mmHg). Krzepnie w temp. —40°. Rozkłada się pod wpływem wody i alkoholi. Miesza się z eterem, chloroformem, czterochlorkiem węgla i dwusiarczkiem węgla.

Otrzymywanie (I)

$$P_4 + 6Br_2 \longrightarrow 4PBr_3$$

W kolbie Claisena ze szklanymi szlifami umieszcza się 250 g suchego (suszonego przez tydzień nad kwasem siarkowym) czerwonego fosforu i zalewa 1000 g trójbromku fosforu (lub 390 g trójchlorku fosforu). Jeden otwór kolby zamyka się wkraplaczem ze szklanym szlifem, drugi zaś — małą chłodnicą z osadzoną na końcu rurką zawierającą pięciotlenek fosforu. Boczną rurkę kolby zamyka się kawałkiem pręta szklanego umocowanego za pomocą kawałka rurki gumowej.

Kolbę umieszcza się na łaźni i ogrzewa do wrzenia jej zawartość. We wkraplaczu umieszcza się 1547 g suchego bromu. Brom wkrapla się do wrzącego roztworu z początku powoli, a z chwilą gdy kolba napełni się wytworzonym bromowodorem, wkrapla się go szybciej — około 20 ml na minutę. Po dodaniu całej ilości bromu gotujemy roztwór w kolbie jeszcze 10 minut. Część fosforu pozostaje w kolbie, co jest niezbędne, ponieważ w przeciwnym razie obok trójbromku wytworzyłby się również pięciobromek fosforu.

Po usunięciu z kolby wkraplacza i chłodnicy zwrotnej zamyka się ją korkiem szklanym i korkiem z termometrem. Kolbę łączymy z chłodnicą i odbieralnikiem zabezpieczonym przed wilgocią powietrza i destylujemy powstały trójbromek fosforu (w przypadku użycia trójchlorku fosforu najpierw oddestylowujemy trójchlorek, a następnie trójbromek). Pierwsze 25—30 ml destylatu zabarwionego bromem usuwamy (używamy go do wyrobu następnej porcji trójbromku), pozostałe zaś 1638 g destylujemy w temp. 173°.

Otrzymywanie (II)

W kolbie umieszczamy 200 ml suchego benzenu bez tiofenu i dodajemy 200 g białego drobno pokrajanego fosforu. Fosfor należy dokładnie wysuszyć bibułą. Kolbę zamykamy korkiem z osadzonym w nim wkraplaczem i długą, zgiętą bagnetowato rurką, na której końcu umieszczono rurkę z pięciotlenkiem fosforu do pochłaniania wilgoci powietrza. Kolbę chłodzimy wodą i z wkraplacza do mieszaniny benzenu z fosforem dodajemy stopniowo 1550 g suchego bromu. Podczas wkraplania wstrząsamy kolbę, aby brom lepiej mieszał się z fosforem. Mieszaninę reakcyjną należy chłodzić, aby benzen nie wrzał. Po wkropleniu całej ilości bromu i po przereagowaniu prawie wszystkiego fosforu kolbę umieszczamy na łaźni, łączymy z chłodnicą zwrotną, którą zaopatrujemy

u wylotu w rurkę z pięciotlenkiem fosforu, i ogrzewamy zawartość kolby do zaniku nadmiaru znajdującego się w niej bromu.

Ciepły roztwór odsączamy od osadu przez lejek ze szkła porowatego do kolbki aparatu destylacyjnego o szklanych szlifach i destylujemy. Najpierw wydziela się bromowodór, następnie w temp. około 81° destyluje benzen i wreszcie w temp. 167—173° trójbromek fosforu. Do otrzymanej frakcji trójbromku fosforu dodajemy kilka kropel bromu, ogrzewamy do zaniku barwy bromu i destylujemy ponownie z kolbki z małą kolumienką w temp. 170—171°. Wydajność około 92%.

Nie należy nigdy destylować nieprzesączonego produktu reakcji między fosforem a bromem w benzenie. Przy końcu destylacji często przychodzi do silnych wybuchów.

93. Pięciobromek fosforu *(Phosphorus pentabromatus)* PBr_5

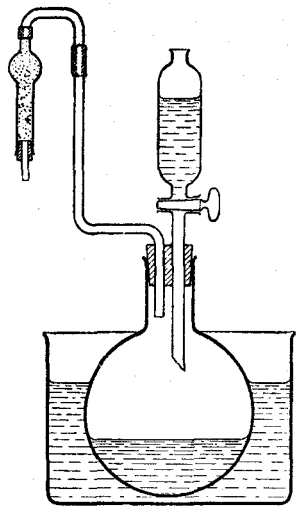
$M = 430{,}60$

Własności. Tworzy żółte kryształy. Topi się w temperaturze nieco poniżej 100°; w temp. 106° ulega już rozkładowi. Pod wpływem wody i alkoholi rozkłada się.

Otrzymywanie (I)

$$P_4 + 10Br_2 \longrightarrow 4PBr_5$$

W kolbie umieszcza się roztwór 62 g białego fosforu w 300 g suchego dwusiarczku węgla. Kolbę zamyka się korkiem z osadzonymi w nim wkraplaczem i zgiętą bagnetowato rurką do odprowadzania gazów, u której wylotu osadzona jest rurka z pięciotlenkiem fosforu (do pochłaniania wilgoci). Kolbę chłodzi się w wodzie z lodem i stopniowo wkrapla do niej 800 g suchego bromu. Tworzy się krystaliczny pięciobromek fosforu. Roztwór pozostawia się na dobę w temperaturze pokojowej, a następnie sączy przez lejek ze szkła porowatego krystaliczny osad i przemywa go niewielką ilością suchego dwusiarczku węgla. Osad suszy się w próżni. Po oddestylowaniu dwusiarczku węgla z przesączu otrzymuje się resztę mniej czystego produktu.



Rys. 179. Otrzymywanie pięciobromku fosforu

Pięciobromek fosforu o mniejszym stopniu czystości można otrzymać (rys. 179) wkraplając 800 g suchego bromu do 62 g suchego czerwonego fosforu (należy chłodzić przy tym kolbę wodą). Mieszaninę odstawiamy na dobę. Stałą pozostałość rozciera się z niewielką ilością suchego dwusiarczku węgla, sączy i przemywa niewielką ilością dwusiarczku węgla.

Otrzymywanie (II)

$$PBr_3 + Br_2 \longrightarrow PBr_5$$

W kolbie, podobnie jak w metodzie I, umieszcza się 630 g trójbromku fosforu, chłodzi lodem i stopniowo wkrapla, mieszając, 370 g suchego bromu. Mieszaninę pozostawia się na dobę w temperaturze pokojowej. Powstały pięciobromek fosforu rozciera się z niewielką ilością dwusiarczku węgla, sączy i przemywa niewielką ilością dwusiarczku węgla.

94. Tlenobromek fosforu *(Phosphorus oxybromatus)* $POBr_3$

$M = 286{,}77$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy w postaci płytek; gęstość 2,822. Rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, eterze, dwusiarczku węgla i kwasie siarkowym. Rozkłada się pod wpływem wody i alkoholi. Topi się w temp. 56°; wrze w temp. 193° (760 mmHg).

Otrzymywanie (I)

$$6PBr_5 + P_4O_{10} \longrightarrow 10POBr_3$$

W kolbie destylacyjnej umieszcza się 630 g trójbromku fosforu i zamyka ją korkiem z wkraplaczem. Na rurce bocznej kolby umieszcza się rurkę z pięciotlenkiem fosforu. Kolbę chłodzi się, wstrząsa i stopniowo wkrapla 370 g suchego bromu. Tworzy się stały krystaliczny pięciobromek fosforu.

Pięciobromek rozciera się prętem szklanym i dodaje do niego 120 g pięciotlenku fosforu nie zawierającego kwasu metafosforowego. Obie substancje miesza się prętem szklanym w kolbie, po czym kolbę zamyka się korkiem i ogrzewa na łaźni wodnej przez kilka godzin, aż do wytworzenia się jednorodnego płynu. Następnie łączy się kolbę z chłodnicą powietrzną, ogrzewa nieco silniej przez godzinę i destyluje się jej zawartość odrzucając przy tym niewielki przedgon i pogon. Płyn ponownie destyluje się w aparacie ze szklanymi szlifami w temp. 193°.

Wydajność około 80%. Ciecz przechowujemy w zupełnie suchych butelkach lub słoikach szczelnie zamkniętych korkami szklanymi.

95. Dwujodek fosforu *(Phosphorus bijodatus)* P_2J_4

$M = 569{,}72$

Własności. Tworzy pomarańczowe kryształy. Rozpuszcza się w dwusiarczku węgla. Rozkłada się pod wpływem wody i alkoholi; przy silniejszym ogrzaniu również rozkłada się. Topi się w temp. 124,5°.

Otrzymywanie (I)

$$P_4 + 4J_2 \longrightarrow 2P_2J_4$$

W kolbie destylacyjnej, której rurka boczna jest zamknięta rurką z pięciotlenkiem fosforu, umieszcza się 100 g suchego jodu i 8 g suchego czerwonego fosforu. Kolbę zamyka się korkiem i ogrzewa na siatce do chwili, gdy mieszanina stopi się zupełnie, po czym chłodzi się ją do temp. 60° i dodaje małymi porcjami, mieszając, 5 g suchego białego fosforu. Fosfor rozpuszcza się, a płyn wkrótce krzepnie na krystaliczną masę dwujodku fosforu.

Otrzymywanie (II)

124 g białego fosforu rozpuszcza się w 500 ml suchego dwusiarczku węgla. Otrzymany roztwór umieszcza się w kolbie destylacyjnej zaopatrzonej w rurkę z pięciotlenkiem fosforu dla ochrony przed wilgocią powietrza. Do roztworu dodaje się porcjami, chłodząc i wstrząsając, 254 g suchego sproszkowanego jodu. Kiedy jod całkowicie rozpuści się i przereaguje z fosforem, pozostawia się zakorkowaną mieszaninę na dzień w temperaturze pokojowej, a następnie oddestylowuje się z roztworu dwusiarczek węgla w próżni w temperaturze pokojowej. Pozostałość chłodzi się lodem z solą. Wykrystalizowuje dwujodek fosforu, który sączy się i przemywa niewielką ilością silnie oziębionego dwusiarczku węgla.

96. Pięciosiarczek fosforu *(Phosphorus pentasulfuratus)* P_2S_5 (P_4S_{10})

$M = 222{,}34$

Własności. Tworzy szarożółte, rozpływające się kryształy o gęstości 2,03. Topi się w temp. 276°; wrze w temp. 514°. Rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków potasowców i w roztworach amoniaku z wytworzeniem żółtego zabarwienia; słabo rozpuszcza się w dwusiarczku węgla. Pod wpływem wody rozkłada się.

Otrzymywanie

$$4P_4 + 5S_8 \longrightarrow 8P_2S_5$$

Mieszamy 50 g czerwonego fosforu uprzednio wygotowanego przez dobę w 7%-owym roztworze wodorotlenku sodowego, a następnie przemytego wodą i wysuszonego w próżni ze 130 g suchej sproszkowanej siarki. Mieszaninę przerabiamy małymi porcjami (40 g) umieszczając ją w probówkach ze szkła trudno topliwego zamkniętych korkiem z dwoma rurkami szklanymi. Przez jedną z rurek doprowadza się powolny strumień suchego dwutlenku

węgla, przez drugą zaś gaz ten odprowadza się. Probówkę umieszczamy na łaźni piaskowej, ogrzewamy do temp. 100°, a następnie małym płomieniem palnika ogrzewamy zawartość probówki w górnej jej części tak długo, aż nastąpi silna reakcja egzotermiczna. Po zakończeniu jej mieszaninę ogrzewamy silnie do wrzenia. Po ochłodzeniu w strumieniu dwutlenku węgla otrzymaną masę proszkujemy i umieszczamy w rurze ze szkła trudno topliwego. Z rury usuwamy powietrze, zatapiamy ją i ogrzewamy w piecu rurowym otoczonym piaskiem przez 6 godz w temp. 700°. Rurę chłodzimy, otwieramy i usuwamy z niej stop oraz proszkujemy go. Następnie stop ekstrahujemy w aparacie Soxhleta suchym dwusiarczkiem węgla biorąc na 1 g stopu 6 ml tego rozpuszczalnika. W kolbce aparatu osiadają kryształy pięciosiarczku fosforu. Po wyekstrahowaniu i ochłodzeniu kryształy odsączamy i przemywamy je nieco dwusiarczkiem węgla, po czym suszymy w temp. 100° w strumieniu suchego wodoru. Wydajność 60%.

Do wielu syntez organicznych nie używa się czystego pięciosiarczku fosforu, natomiast stosuje się produkt otrzymany przez destylację w strumieniu suchego dwutlenku węgla stopu siarki z fosforem. Destylację prowadzi się w retorcie szklanej połączonej z odbieralnikiem, której tubus zamyka się korkiem z rurką szklaną do doprowadzania suchego dwutlenku węgla.

97. Siedmiosiarczek czterofosforowy *(Tetraphosphorus heptasulfuratus)* P_4S_7

$$M = 348{,}50$$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 2,19. Topi się w temp. 310°; wrze w temp. 523°. Rozpuszcza się bardzo trudno w rozpuszczalnikach organicznych.

Otrzymywanie

$$8P_4 + 7S_8 \longrightarrow 8P_4S_7$$

Mieszamy 20 g suchego czerwonego fosforu, uprzednio wygotowanego 7%-owym wodorotlenkiem sodowym, z 34,6 g suchej sproszkowanej siarki. Mieszaninę umieszczamy w probówce w atmosferze dwutlenku węgla (patrz otrzymywanie pięciosiarczku fosforu), po reakcji silnie ogrzewamy aż zacznie destylować. Produkt chłodzimy w strumieniu dwutlenku węgla, proszkujemy i w aparacie Soxhleta ekstrahujemy suchym (osuszonym P_2O_5) dwusiarczkiem węgla, biorąc na 1 g substancji 6 ml rozpuszczalnika. Ekstrahowanie trwa dwie doby. W kolbce aparatu gromadzą się kryształy, które odsączamy i ekstrahujemy po raz drugi w aparacie Soxhleta tym samym rozpuszczalnikiem. Kryształy suszymy w temp. 100° w strumieniu suchego wodoru.

Do syntez chemicznych używa się zanieczyszczonego trójsiarczku fosforu. Czysty związek stanowi żółtoszare kryształy topiące się w 290°, wrzące w 490°, rozpuszczalne w etanolu, eterze, trudno rozpuszczalne w dwusiarczku węgla, rozkładające się wobec wody.

Surowy produkt otrzymujemy przez zmieszanie 48 g suchej siarki (sproszkowanej) z 31 g suchego czystego czerwonego fosforu. Mieszaninę stapiamy, jak podano wyżej, w prądzie suchego dwutlenku węgla, wylewamy ją na płytę żelazną, po ochłodzeniu proszkujemy.

98. Pięciotlenek fosforu *(Phosphorus pentaoxydatus)* P_2O_5 (P_4O_{10})

$M = 142{,}04$

Własności. Tworzy biały, krystaliczny, higroskopijny proszek, o gęstości 2,39. Topi się w temp. 563°. Sublimuje w temp. 347°. Nie rozpuszcza się w acetonie i ciekłym amoniaku; rozpuszcza się w bezwodnym kwasie siarkowym. Woda rozkłada go do H_3PO_4. Drogą sublimacji otrzymujemy go w postaci krystalicznej. Ogrzany do temp. 440° przechodzi w tlenek bezpostaciowy.

Otrzymywanie

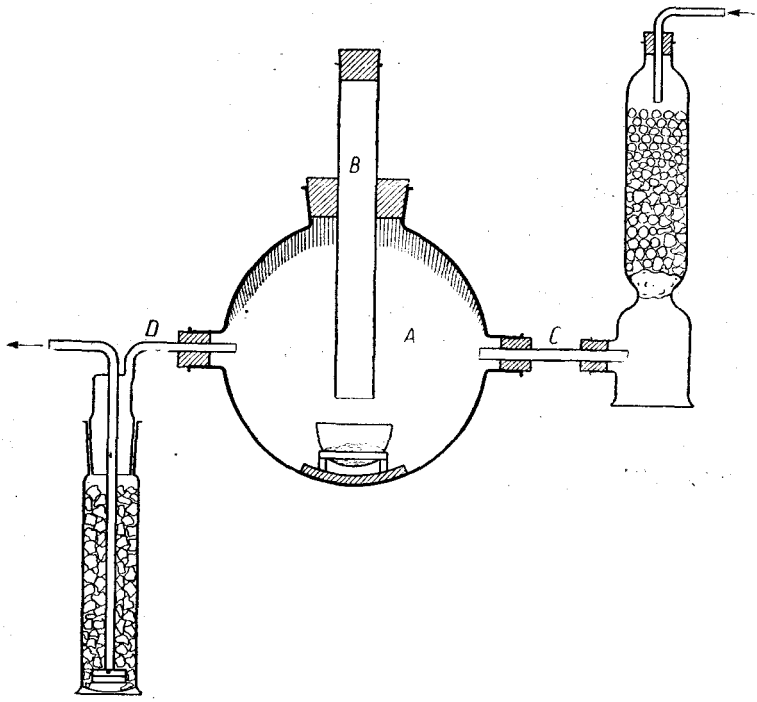
$$P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

Do otrzymywania pięciotlenku fosforu używa się dużego balonu *A*, najlepiej ze szkła Pyrex (rys. 180), z trzema tubusami. Na dnie balonu umieszcza się krążek izolacyjny z grubego prasowanego azbestu i stawia na nim mały trójnóg z drutu niklowego, na którym umieszcza się parownicę niklową. Nad parownicą umocowuje się w tubusie, za pomocą korka kauczukowego, szeroką rurę szklaną *B*, zamykaną korkiem kauczukowym, przez którą wrzuca się fosfor. Do balonu doprowadza się strumień suchego powietrza lub tlenu przez tubus boczny zamknięty korkiem z rurką szklaną *C* do doprowadzania gazu. Gaz suszy się w kolumnie z chlorkiem wapniowym oraz w rurce z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu. Gazy z balonu odprowadza się za pomocą rurki szklanej, osadzonej w tubusie *D*, na której końcu umieszczamy rurkę z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu dla ochrony przed wilgocią powietrza.

Przez balon *A* przepuszcza się stały strumień suchego powietrza lub tlenu. Przez rurę *B* wrzuca się na parownicę małe kawałki osuszonego białego fosforu, zapala je dotykając rozżarzonym prętem niklowym, a następnie zamyka się szybko rurę *B* korkiem. Fosfor spala się, przy czym powstają dymy pięciotlenku fosforu, które osiadają na ścianach balonu *A*. Spalanie prowadzi się wolno, dorzucając stopniowo małe kawałki fosforu. Dopływ tlenu lub powietrza powinien być tak duży, aby fosfor spalał się całkowicie. Po skończonym

spalaniu wyjmuje się rurę *B*, trójnóg i parownicę niklową oraz krążek azbestowy, po czym drutem i szpatlą niklową zdrapuje się ze ścian balonu na jego dno pięciotlenek fosforu. Zebrany pięciotlenek przesypuje się do słoja ze szklanym korkiem (pięciotlenek fosforu jest bowiem silnie higroskopijny).

Otrzymany pięciotlenek fosforu zawiera zwykle nieco trójtlenku fosforu i ślady fosforu. Te znikome ilości zanieczyszczeń nie przeszkadzają jednak w jego stosowaniu. Związek ten można oczyścić przez sublimację w tlenie



Rys. 180. Otrzymywanie pięciotlenku fosforu

z ozonem. Sublimację przeprowadza się w malej retorcie ze szkła trudno topliwego, w której tubusie umocowana jest rurka szklana doprowadzająca strumień suchego tlenu. Retorta połączona jest z odbieralnikiem (kolbą destylacyjną) chronionym rurką z P_2O_5 od wilgoci powietrza.

Zamiast balonu szklanego można używać odpowiedniego pudła z blachy żelaznej grubo cynowanej.

Analiza. Próbkę pięciotlenku fosforu rozpuszcza się w wodzie. Roztwór ten odparowuje się do $^1/_4$ jego pierwotnej objętości, a następnie miareczkuje 1n roztworem wodorotlenku potasowego wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n KOH odpowiada 71,020 mg P_2O_5.

Pięciotlenek fosforu powinien zawierać nie więcej niż: 0,03% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,01% metali ciężkich (jako Pb), 0,0005% arsenu (ogrzewany w temp. 100° przez

15 min z kwasem solnym, chlorkiem cynawym i podfosforynem sodowym nie powinien dawać intensywnego ciemnego zabarwienia).

Próbka pięciotlenku fosforu (5 g) rozpuszczona w 50 ml wody nie powinna, po 5 min ogrzewania w temp. 100°, odbarwiać 1 ml 0,1n $KMnO_4$ (P_2O_3).

99. Kwas podfosforawy *(Acidum hypophosphorosum)* H_3PO_2

$M = 66{,}04$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne, rozpływające się kryształy, o gęstości 1,493. Topi się w temp. 26,5°. Przy podwyższonej temperaturze rozkłada się. Rozpuszcza się w wodzie, etanolu i eterze.

Otrzymywanie

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_2 + BaSO_4$$

285 g podfosforynu barowego rozpuszcza się w 5 l wody oraz dodaje 98 g bezwodnego kwasu siarkowego (101 g kwasu stężonego) rozcieńczonego 400 ml wody. Roztwór miesza się i pozostawia przez dobę, aby osiadł wytrącony siarczan barowy. Jeśli roztwór zawiera jeszcze nieco jonów barowych, wytrąca się je ilościowo, dodając rozcieńczonego kwasu siarkowego. Roztwór odparowuje się na parownicy porcelanowej do $^1/_{10}$ jego objętości, a następnie zagęszcza tak długo, aż temperatura jego podniesie się do 105°. Termometr powinien znajdować się cały czas w zagęszczonym roztworze i nie powinien dotykać ścian parownicy. Gorący roztwór sączy się przez lejek ze szkła porowatego i ponownie zagęszcza w parownicy porcelanowej do temp. 110°. W temperaturze tej utrzymuje się roztwór przez 15 minut nie dopuszczając do jego wrzenia, a następnie podgrzewa go do temp. 130°, aby nie wrzał i nie wydzielał się z niego fosforowodór. Przez ostrożne podgrzewanie można podnieść temperaturę cieczy nawet do 138°. Roztwór ogrzewa się przez 10 min w temp. 130°, chłodzi i sączy przez lejek ze szkła porowatego do słoika ze szklanym korkiem. Ochłodzenie roztworu do temp. 0° i pocieranie ścian słoika pałeczką szklaną powoduje krystalizację kwasu.

Zagęszczenie wodnego roztworu kwasu podfosforawego lepiej jest przeprowadzać w próżni ogrzewając roztwór na łaźni w temp. 80—90° do stałej wagi.

Analiza. W roztworach kwas podfosforawy można oznaczać alkalimetrycznie miareczkując go 1n roztworem wodorotlenku potasowego wobec fenoloftaleiny. 1 ml 1n KOH odpowiada 66,04 mg H_3PO_2.

Roztwór kwasu nie powinien: 1) dawać zmętnienia z siarczanem potasowym (Ba); 2) dawać osadu lub zmętnienia ze szczawianem amonowym po zalkalizowaniu amoniakiem (Ca); 3) ciemnieć od siarkowodoru (metale ciężkie); 4) ciemnieć ogrzany z kwasem solnym (As). Roztwór zalkalizowany amoniakiem i zakwaszony kwasem octowym nie powinien dawać zmętnienia z octanem wapniowym (PO_4).

Roztwory kwasu redukują roztwór azotanu srebra do srebra metalicznego, roztwór chlorku rtęciowego do chlorku rtęciawego i rtęci oraz płyn Fehlinga do tlenku miedziawego.

100. Kwas fosforawy *(Acidum phosphorosum)* H_3PO_3

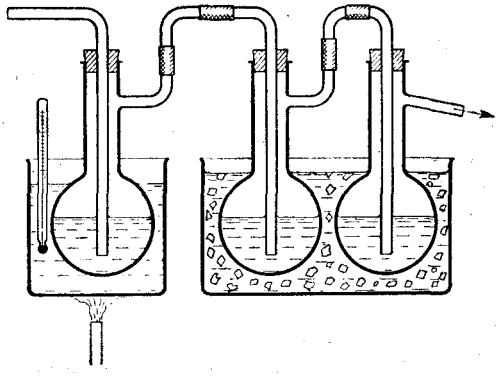
$M = 82{,}04$

Własności. Tworzy bezbarwne, rozpływające się higroskopijne kryształy; gęstość 1,651. Topi się w temp. 73,6°. Rozkłada się w temp. 200°. Rozpuszcza się w wodzie i etanolu.

Otrzymywanie (I)

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

Łączymy ze sobą trzy kolby destylacyjne (rys. 181) zamknięte korkami z rurkami szklanymi sięgającymi do ich dna; kolby te służą jako płuczki. W pierwszej kolbie umieszcza się 137 g trójchlorku fosforu i ogrzewa ją na łaźni wodnej w temp. 60°. Do dwóch pozostałych nalewa się po 58 g wody i chłodzi lodem oraz wodą.



Rys. 181. Otrzymywanie kwasu fosforawego

Przez kolby przepuszcza się strumień powietrza porywający pary trójchlorku fosforu do kolb z wodą. Po kilku godzinach przepuszczania powietrza przez kolby w pierwszej z nich znika trójchlorek fosforu, w drugiej tworzy się krystaliczna masa kwasu fosforawego, trzecia zaś zawiera nieco kwasu fosforawego i chlorowodoru rozpuszczonego w wodzie. Powstałe kryształy odsącza się przez lejek ze szkła porowatego i oczyszcza przez krystalizację z wody.

Otrzymywanie (II)

W kolbie chłodzi się do temp. 0—10° 250 ml wody destylowanej i powoli, mieszając, wkrapla się 50 g trójchlorku fosforu. Po zakończeniu wkraplania roztwór zagęszcza się w próżni do konsystencji syropu (około 30—40 ml) i pozostawia w eksykatorze nad kwasem siarkowym do krystalizacji. Kryształy sączy się i suszy nad kwasem siarkowym.

Wodne roztwory kwasu można zagęszczać w temp. 100°. Krystaliczny kwas można suszyć do temp. 180° i tą drogą usunąć z niego resztki chlorowodoru.

Analiza. Kwas fosforawy redukuje sole srebra do srebra, sole złota do złota, chlorek rtęciowy do chlorku rtęciawego i odbarwia również roztwory nadmanganianu potasowego.

Kwas fosforawy w roztworze wodnym można oznaczać 1n roztworem KOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n KOH odpowiada 82,04 mg H_3PO_3.

Kwas fosforawy można również oznaczać jodometrycznie. W roztworze wodnym kwas zadaje się nadmiarem dwuwęglanu sodowego, dodaje nadmiaru 0,1n roztworu jodu i pozostawia w temperaturze pokojowej na 2 godz w kolbie ze szklanym korkiem. Roztwór zakwasza się następnie rozcieńczonym kwasem solnym i miareczkuje nadmiar jodu 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n J odpowiada 4,102 mg H_3PO_3.

101. Kwas metafosforowy *(Acidum metaphosphoricum)* $(HPO_3)_n$

$$M = n \cdot 80{,}03$$

Własności. Stanowi on bezbarwną, szklistą, higroskopijną masę, rozpływającą się na powietrzu, o gęstości 2,2—2,5. Rozpuszcza się w etanolu i wodzie i powoli rozkłada z wytworzeniem kwasu ortofosforowego. Ulega szybkiemu rozkładowi podczas gotowania.

Otrzymywanie

$$H_3PO_4 \longrightarrow HPO_3 + H_2O$$

W złotej parownicy odparowuje się kwas ortofosforowy do temp. ok. 400°. Po odpędzeniu wody wytwarzają się dymy, przy czym kwas ortofosforowy traci powoli wodę przechodząc w kwas pirofosforowy, a następnie w kwas metafosforowy. Otrzymanie czystego kwasu jest trudne, ponieważ w wyższej temperaturze kwas metafosforowy traci wodę i przechodzi w pięciotlenek fosforu. Podczas silniejszego prażenia kwasu ortofosforowego tworzy się mieszanina kwasu metafosforowego i pięciotlenku fosforu, która po rozpuszczeniu w wodzie daje roztwór kwasu metafosforowego.

Aby otrzymać możliwie czysty kwas metafosforowy, należy co pewien czas brać próbki stopionego kwasu i analizować je na zawartość kwasu metafosforowego. Mieszaninę przestaje się prażyć wtedy, gdy zawartość ta jest bliska 100%. Stopiony kwas metafosforowy wlewa się do foremek ze złota, a po zestaleniu się przechowuje w szczelnie zamkniętych słojach.

Pięciotlenek fosforu, rozsypany w parownicy w postaci cienkiej warstwy i pozostawiony na powietrzu, pochłania wodę i przechodzi w szklistą masę kwasu metafosforowego. Kwasu tego można używać do przyrządzania roztworów wodnych kwasu metafosforowego. Zwykle z 50 g technicznego kwasu ortofosforowego otrzymuje się przez prażenie 30 g kwasu metafosforowego.

Analiza. W odróżnieniu od innych kwasów fosforowych kwas metafosforowy wytrąca białka z roztworów wodnych. Nie daje też osadu z mieszaniną magnezową. Z azotanem srebrowym daje biały osad.

Kwas metafosforowy używany do analizy nie powinien zawierać więcej, jak: 2 mg% Cl, 0,5 mg% NO_3, 15 mg% Fe, 10 mg% Ca, 0,5 mg% As, 1 mg% metali ciężkich (Pb) i 10 mg% H_3PO_3 (8 g kwasu metafosforowego po rozpuszczeniu w 25 ml wody i zakwaszeniu 5 ml kwasu siarkowego o $d = 1{,}11$ nie powinno odbarwiać 0,2 ml 0,1n $KMnO_4$ podczas ogrzewania przez 10 min w temp. 100°). 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 4,1 mg H_3PO_3.

102. Kwas pirofosforowy *(Acidum pyrophosphoricum)* $H_4P_2O_7$

$M = 178{,}07$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy. Topi się w temp. 61°. Rozpuszcza się w alkoholu, eterze i wodzie (w temp. 23° 100 g wody rozpuszcza 709 g kwasu). W gorącej wodzie kwas pirofosforowy przechodzi w kwas ortofosforowy.

Otrzymywanie (I)

$$Na_4P_2O_7 + 2Pb(O_2CCH_3)_2 \longrightarrow Pb_2P_2O_7 + 4NaO_2CCH_3$$

$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S \longrightarrow H_4P_2O_7 + 2PbS$$

446,2 g pirofosforanu sodowego rozpuszcza się w 2 l wrzącej wody. Do gorącego roztworu dodaje się, mieszając, przesączony uprzednio roztwór 760 g octanu ołowiawego w 2 l wody. Tworzy się biały osad, który sączy się, przemywa gorącą wodą, rozbełtuje w 2 l wody i nasyca siarkowodorem, wstrząsając mieszaninę co pewien czas. Z roztworu odsącza się czarny osad siarczku ołowiawego, przemywa niewielką ilością wody, a przesącz zagęszcza w próżni w możliwie niskiej temperaturze i pozostawia do krystalizacji w lodówce na przeciąg kilkunastu godzin. Po wyjęciu z lodówki odsącza się wydzielone kryształy.

Otrzymywanie (II)

$$2H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

W złotej lub platynowej parownicy umieszcza się kwas ortofosforowy, odparowuje z niego wodę, a następnie praży w temp. 230—250° (masa wydziela dymy) tak długo, aż próbka po rozpuszczeniu w wodzie i zobojętnieniu amoniakiem daje biały, ale nie żółty, osad z azotanem srebrowym, a analizowana zawartość fosforu daje zawartość procentową odpowiadającą kwasowi pirofosforowemu. Stopioną masę wlewa się do moździerza, proszkuje i przechowuje w szczelnych słojach ze szklanymi korkami.

Kwas pirofosforowy otrzymany tą metodą zawiera zawsze nieco kwasu ortofosforowego lub metafosforowego.

Kwas pirofosforowy otrzymuje się również dodając małymi porcjami 90—100 g P_2O_5 do 100 g mieszanego 85%-owego kwasu fosforowego dotąd, aż powstanie jednorodny roztwór zestalający się po oziębieniu w kryształy.

$$P_2O_5 + 2H_2O \longrightarrow H_4P_2O_7$$

Analiza. Roztwory kwasu pirofosforowego można oznaczać 1n roztworem KOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n KOH odpowiada 89,035 mg kwasu pirofosforowego.

Roztwór kwasu pirofosforowego zobojętniany amoniakiem daje z azotanem srebrowym biały osad. Kwas pirofosforowy nie wytrąca białek z roztworu.

103. Kwas ortofosforowy *(Acidum orthophosphoricum)* H_3PO_4

[Kwas fosforowy (*Acidum phosphoricum*)]

$M = 98{,}04$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne, rozpływające się kryształy; gęstość 1,834. Topi się w temp. 42,35°. W temp. 213° traci połowę cząsteczki wody. Rozpuszcza się w etanolu i wodzie (w 100 g wody w temp. 24° rozpuszcza się 514 g kwasu).

Gęstość wodnych roztworów kwasu ortofosforowego w temp. 15°

% H_3PO_4	Gęstość	% H_3PO_4	Gęstość	% H_3PO_4	Gęstość	% H_3PO_4	Gęstość
1	1,0056	22	1,1332	44	1,2967	65	1,4908
2	1,0113	23	1,1399	45	1,3050	66	1,5010
3	1,0170	24	1,1467	46	1,3134	67	1,5113
4	1,0226	25	1,1535	47	1,3219	68	1,5217
5	1,0283	26	1,1604	48	1,3305	69	1,5322
6	1,0340	27	1,1674	49	1,3392	70	1,5429
7	1,0398	28	1,1745	50	1,3479	71	1,5536
8	1,0457	29	1,1817	51	1,3568	72	1,5644
9	1,0517	30	1,1889	52	1,3658	73	1,5753
10	1,0577	31	1,1962	53	1,3748	74	1,5862
11	1,0637	32	1,2035	54	1,3840	75	1,5972
12	1,0698	33	1,2109	55	1,3932	76	1,6083
13	1,0759	34	1,2184	56	1,4026	77	1,6193
14	1,0821	35	1,2260	57	1,4120	78	1,6304
15	1,0883	36	1,2336	58	1,4215	79	1,6416
16	1,0945	37	1,2412	59	1,4312	80	1,6529
17	1,1008	38	1,2489	60	1,4409	81	1,6642
18	1,1072	39	1,2567	61	1,4508	82	1,6756
19	1,1136	40	1,2645	62	1,4607	83	1,6871
20	1,1201	41	1,2724	63	1,4706	84	1,6986
21	1,1266	42	1,2804	64	1,4807	85	1,7102
		43	1,2885				

Otrzymywanie (I)

$$P_4 + 12HNO_3 \longrightarrow 4H_3PO_4 + 8NO_2 + 4NO$$

W kolbie kulistej ze szklanym szlifem umieszcza się 320 g białego fosforu i zalewa 3500 g 32,4%-owego kwasu azotowego o $d = 1{,}2$ (przyrządza go się przez zmieszanie 1 cz. 65%-owego HNO_3 z 1 cz. wody). Kolbę zamyka się korkiem z osadzoną w nim chłodnicą zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej tak długo, aż fosfor stopi się, po czym dodaje się 1 g sproszkowanego jodu i ogrzewa ponownie. Fosfor powoli utlenia się na kwas fosforowy. Z chłodnicy wydzielają się brunatne tlenki azotu, a na jej ściankach osiada sublimujący jod, który zmywa się z powrotem do kolby małymi porcjami kwasu azotowego.

Po paru godzinach fosfor rozpuści się zupełnie. Roztwór z kolby odparowywuje się następnie w parownicy porcelanowej do objętości 1000 ml tak, aż próbka roztworu nie daje reakcji na kwas azotowy z siarczanem żelazawym i stężonym kwasem siarkowym. Roztwór rozcieńcza się 2000 ml wody destylowanej i nasyca siarkowodorem, a następnie pozostawia go w zakorkowanej flaszce i odsącza powstały osad (siarczek arsenu i in.). Przesącz ogrzewa się tak długo, aż ulotni się z niego siarkowodór, sączy ponownie (dodając nieco bibuły w celu skoagulowania koloidalnej siarki) i zagęszcza (np. do $d = 1{,}155$, tj. do 25%-owego kwasu). Wydajność kwasu fosforowego wynosi 3000—3500 ml.

Do utlenienia fosforu do kwasu fosforowego należy używać 32,4%-owego kwasu azotowego. Kwas bardziej stężony łatwo powoduje wybuch, w kwasie bardziej rozcieńczonym zaś fosfor rozpuszcza się bardzo wolno. Gdyby otrzymany kwas fosforowy zawierał kwas fosforawy, odparowujemy kwas fosforowy ponownie z kwasem azotowym. Roztwór wodny kwasu nie powinien redukować roztworu chlorku rtęciowego do osadu chlorku rtęciawego.

Ponieważ kwas fosforowy w większych stężeniach nadgryza porcelanę i szkło, należy zagęszczać go w złotych lub platynowych parownicach. Kwas ten, po odpędzeniu wody przez ogrzanie do temp. 150°, przechodzi w syropowatą ciecz, która zagęszczona kryształkiem kwasu fosforowego krzepnie na krystaliczną masę.

Zagęszczanie kwasu można przeprowadzać również w naczyniach szklanych, gdy zagęszczamy kwas w niskiej temperaturze w próżni.

W tym celu 85%-owy kwas fosforowy umieszcza się w kolbie zamkniętej korkiem z dwoma otworami. W jednym z nich umieszcza się rurkę kapilarną doprowadzającą do dna kolby strumień suchego powietrza, w drugim zaś — taką samą rurkę odprowadzającą parę wodną. Jest ona połączona z chłodnicą i odbieralnikiem włączonymi do pompy próżniowej. Przez kwas przepuszcza się strumień suchego powietrza, osuszonego w wieży z chlorkiem wapniowym, w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym i w dwóch wieżach z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu. W kolbie wytwarza się próżnię w granicach 1—3 mmHg i ogrzewa ją na łaźni wodnej w temp. 100°. Odparowywanie wody trwa 20—40 godz. Syropowatą ciecz oziębia się do temp. 30° i zaszczepia kryształkiem kwasu ortofosforowego. Krystalizację prowadzi się w temp. 30°. Kiedy trzecia część kwasu wykrystalizuje, odsącza się go przez lejek ze szkła porowatego bez dostępu wilgoci powietrza. Kryształy suszy się kilka dni w strumieniu suchego powietrza tak długo, aż topią się w temp. 42—35°. Z przesączu po zagęszczeniu otrzymuje się nowe porcje krystalicznego kwasu. Ługi pokrystaliczne ochłodzone w mieszaninie lodu z solą krzepną na krystaliczną masę.

Otrzymywanie (II)

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

1000 g mielonego popiołu kostnego zadaje się 5000 ml wody z 960 g stę-

żonego kwasu siarkowego. Mieszaninę tę miesza się mechanicznie, ogrzewa w temp. 50° przez 6 godz, pozostawia na noc i odsącza wytrącony gips, który przemywa się gorącą wodą. Powstały przesącz odparowuje się i praży w złotym lub platynowym naczyniu w temp. 400°, aby odpędzić kwas siarkowy. Gdy próbka syropu nie daje reakcji na kwas siarkowy, dodaje się wody tak długo, aż syrop przejdzie w jednorodną ciecz, którą zagęszcza się do $d = 1{,}432$. Do 1 objętości tej cieczy dodaje się 3,5 objętości acetonu lub 4 objętości etanolu, miesza, pozostawia na kilka godzin i odsącza od osadu. Przesącz destyluje się w celu odpędzenia z niego acetonu lub alkoholu i zagęszcza do pożądanej gęstości.

Kwas ten zawiera zawsze niewielkie ilości zanieczyszczeń; nadaje się on jednak do wielu syntez. Można go też zagęścić do krystalizacji.

Analiza. Do celów analitycznych używa się 20%-owego kwasu ortofosforowego o gęstości 1,12 i 85%-owego o gęstości 1,7.

Zawartość kwasu oznacza się alkalimetrycznie. 3 g próbki kwasu miesza się z roztworem 5 g chlorku sodowego w 30 ml wody i miareczkuje 1n roztworem wodorotlenku potasowego wobec fenoloftaleiny. 1 ml 1n KOH odpowiada 49,022 mg kwasu ortofosforowego.

Kwas fosforowy analityczny nie powinien zawierać więcej niż: 0,3 mg% lotnych kwasów (jak CH_3CO_2H), 0,5 mg% Cl, 0,6 mg% NO_3, 0,25—0,1 mg% Fe, 0,025—0,1 mg% As, 0,6—3 mg% substancji redukujących nadmanganian potasowy, 0,5—2 mg% metali ciężkich (Pb) oraz 0,1—0,3% fosforanów alkaliów (obliczonych jako siarczany).

Kwas nie powinien dawać reakcji na siarczany i na kwas fosforawy (osad z $HgCl_2$).

104. Kwasy wielofosforowe *(Acidum polyphosphoricum)* $(HO)_2OPO[P(OH)OOP(OH)O]_nOPO(OH)_2$

Własności. Jest to mieszanina kwasów fosforowych, zawierająca zwykle kwas pirofosforowy, metafosforowy i kwasy polifosforowe. Stanowi ona bezbarwną szklistą masę ulegającą rozkładowi, po zagotowaniu z wodą, z utworzeniem kwasu ortofosforowego.

Otrzymywanie

Kwasy polifosforowe najłatwiej otrzymuje się z 85%-owego czystego kwasu ortofosforowego. W tym celu dodaje się do niego małymi porcjami pięciotlenku fosforu, podgrzewając i mieszając przy tym mieszaninę reakcyjną.

100%-owy kwas fosforowy otrzymuje się po zmieszaniu 100 g 85%-owego kwasu z 59,13 g pięciotlenku fosforu. W kwasie tym znajduje się 72,44% P_2O_5 w postaci związanej.

Kwasy polifosforowe otrzymuje się również działaniem różnych ilości pięciotlenku fosforu na kwas ortofosforowy; reakcję prowadzimy w podwyższonej temperaturze. Aby otrzymać kwas polifosforowy o ogólnej zawartości

B % pięciotlenku fosforu, należy na każde 100 g 100%-owego kwasu ortofosforowego dodać x g pięciotlenku fosforu. Wartość x oblicza się ze wzoru:

$$x = \frac{100\,(B - 72{,}4)}{100 - B}.$$

W celu otrzymania kwasu polifosforowego o zawartości 82% P_2O_5, często stosowanego w przemyśle, należy do 100 g 100%-owego kwasu ortofosforowego dodać 53,3 g pięciotlenku fosforu. Do otrzymania kwasu o zawartości 90% P_2O_5 trzeba do 100 g 100%-owego kwasu ortofosforowego dodać 176 g P_2O_5.

Analiza. Zawartość pięciotlenku fosforu w kwasach polifosforowych oznacza się w nich miareczkowo, hydrolizując je w roztworze wodnym do kwasu ortofosforowego. 0,1 g badanego kwasu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 20 ml stężonego kwasu azotowego i gotuje 20—30 minut. Roztwór chłodzi się, zobojętnia amoniakiem wobec oranżu metylowego, ponownie chłodzi i dodaje 30 ml 34%-owego azotanu amonowego oraz 15 ml 25%-owego kwasu azotowego. Otrzymany roztwór gotuje się prawie do wrzenia i, mieszając, wlewa powoli gorący roztwór 3%-owego molibdenianu amonowego. Po upływie 1 godz odsącza się osad i przemywa 50 ml gorącego roztworu o składzie: 5%-owy azotan amonowy, 4%-owy kwas azotowy i 1%-owy azotan potasowy. Przemywa się tak długo, aż przesącz nie daje odczynu kwaśnego. Osad rozpuszcza się w nadmiarze 0,1n wodorotlenku sodowego, dodaje do roztworu nieco roztworu fenoloftaleiny i miareczkuje 0,1n kwasem solnym do zaniku czerwonej barwy; nadmiar HCl miareczkuje się 0,1n NaOH. Z miareczkowania oblicza się ilość ml 0,1n NaOH, zużytą na rozpuszczenie strąconego fosforomolibdenianu amonowego, a stąd ilość fosforu i pięciotlenku fosforu w preparacie. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 0,1349 mg fosforu i 0,30885 mg P_2O_5.

105. Arsen *(Arsenum)* As_4

$A = 299{,}72$

Własności. Arsen występuje w kilku odmianach alotropowych. Arsen krystaliczny tworzy sześciokątne szarometaliczne kryształy o gęstości 5,727. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Sublimuje w temp. 615°.

Arsen czarny bezpostaciowy różni się od poprzedniego gęstością, która w przypadku odmiany czarnej wynosi 4,7.

Arsen żółty ma gęstość 2,0 i w odróżnieniu od pozostałych odmian rozpuszcza się w dwusiarczku węgla.

Otrzymywanie (I)

$$2As_2S_3 + 6Fe \longrightarrow As_4 + 6FeS$$

W żelaznej lub porcelanowej retorcie umieszcza się mieszaninę 240 g trójsiarczku arsenu [lub 400 g pirytu arsenowego ($Fe_2S_2As_2$)] z 400—800 g opiłków żelaznych. Retortę łączy się z odbieralnikiem chłodzonym wodą, umieszcza

w piecu gazowym lub oporowym piecu elektrycznym i praży, z początku słabo, a następnie silniej. Retortę można też prażyć w piecu koksowym podsycanym strumieniem powietrza z miecha lub kompresora. Z retorty sublimuje do odbieralnika czarny arsen. Po skończonym prażeniu zbiera się sublimat, wytrząsa go z wodą chlorową, aby usunąć tlenek arsenawy, sączy, przemywa wodą, alkoholem, eterem i następnie suszy. Tlenek arsenawy usuwa się również przez gotowanie w 6%-owym roztworze dwuchromianu potasowego, zakwaszonym kwasem siarkowym.

Otrzymany arsen oczyszcza się przez sublimację, ogrzewając go w kolbie ze szkła trudno topliwego. W szyjce kolby gromadzą się kryształy czystego arsenu.

Otrzymywanie (II)

$$As_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

$$2AsCl_3 + 3SnCl_2 \longrightarrow 2As + 3SnCl_4$$

190 g trójtlenku arsenu rozpuszcza się na gorąco w 1 l 25%-owego kwasu solnego. Do roztworu, uprzednio przesączonego przez lejek ze szkła porowatego, dodaje się powoli roztwór 680 g chlorku cynawego w 1 l stężonego kwasu solnego. Roztwór miesza się i ogrzewa do wrzenia. Wytrąca się czarny osad arsenu. Płyn ogrzewa się tak długo, aż ogrzana próbka przesączu nie wytrąca osadu. Powstały osad sączy się i przemywa kwasem solnym oraz gorącą wodą do uzyskania odczynu obojętnego, a następnie przemywa alkoholem oraz eterem i suszy. Czarny osad oczyszcza się przez sublimację w strumieniu suchego dwutlenku węgla. Osiąga się prawie teoretyczną wydajność.

106. Arsenowodór *(Arsenum hydrogenatum)* AsH_3

$M = 77{,}95$

Własności. Jest to bezbarwny, palny, trujący gaz o woni czosnku. Skrapla się w temp. −55°, krzepnie w temp. −113,5°. W temp. 230° rozkłada się z wytworzeniem arsenu i wodoru. W 100 ml wody rozpuszcza się 20 ml arsenowodoru w temperaturze pokojowej. Gaz trudno rozpuszcza się w alkoholu i eterze, dość dobrze natomiast rozpuszcza się w terpentynie. 1 ml gazu waży 3,484 mg w warunkach normalnych (0° i 760 mmHg).

Otrzymywanie

$$AsNa_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow AsH_3 + 3NaHSO_4$$

$$As_4 + 12Na \longrightarrow 4Na_3As$$

W tyglu niklowym umieszcza się 20 g sproszkowanego arsenu i dodaje 20 g sodu w małych kawałkach. Tygiel umieszcza się w autoklawie żelaznym,

przez który przepuszcza się strumień suchego azotu. Autoklaw ogrzewa się do czerwoności. Zachodzi gwałtowna reakcja, w wyniku której powstaje arsenek sodowy. Wywiązuje się przy tym duża ilość ciepła. Po ochłodzeniu autoklawu wyjmuje się arsenek sodowy i umieszcza go w kolbie destylacyjnej zamkniętej korkiem z wkraplaczem. Na arsenek sodowy wkrapla się powoli ok. 200 ml 20%-owego kwasu siarkowego. Powstały arsenowodór, zawierający do 10% wodoru, uchodzi boczną rurką kolbki. Gaz ten suszy się w kolumnie wypełnionej pumeksem z pięciotlenkiem fosforu, po czym skrapla się go w naczyniu chłodzonym roztworem stałego dwutlenku węgla w acetonie. Po ogrzaniu naczynia do temperatury pokojowej wydziela się czysty arsenowodór.

Arsenowodór można też otrzymać działaniem 25%-owego kwasu siarkowego na stop o składzie: 1 cz. cynku i 1 cz. arsenu.

107. Trójchlorek arsenu *(Arsenum trichloratum)* $AsCl_3$

$M = 181{,}30$

Własności. Jest to bezbarwna, silnie trująca i parząca ciecz o gęstości 2,163. Wrze w temp. 130,2° (760 mmHg). Krzepnie w temp. −18°. Rozpuszcza się w etanolu, eterze, kwasie solnym, trójchlorku fosforu i wielu rozpuszczalnikach organicznych. Pod wpływem wody rozkłada się.

Otrzymywanie (I)

$$As_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4AsCl_3$$

W kolbie destylacyjnej połączonej z chłodnicą i odbieralnikiem umieszcza się 300 g sproszkowanego arsenu. Kolbę zamyka się korkiem z osadzoną w nim rurką doprowadzającą suchy chlor, której jeden koniec sięga powierzchni arsenu. Przez rurkę przepuszcza się powolny strumień chloru. W wyniku reakcji między chlorem i arsenem powstaje ciekły trójchlorek arsenu. Po zakończonej reakcji, gdy wszystek arsen przereaguje, kolbę podgrzewa się i oddestylowuje trójchlorek arsenu do odbieralnika. Ze względu na obecność chloru w destylacie, destyluje się go powtórnie z aparatu o szklanych szlifach z niewielką ilością sproszkowanego arsenu, który wiąże chlor. Zbiera się frakcję wrzącą w granicach 129—131°. Wydajność wynosi 90—95%.

Otrzymywanie (II)

$$As_2O_3 + 6NaCl + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2AsCl_3 + 6NaHSO_4 + 3H_2O$$

W kolbie destylacyjnej połączonej z chłodnicą i odbieralnikiem umieszcza się 40 g trójtlenku arsenu i 400 g stężonego kwasu siarkowego. Kolbę zamyka się rurką gumową połączoną z drugą kolbą, zawierającą 80—90 g topionej sproszkowanej soli kuchennej. Podgrzewa się na łaźni kolbę pierwszą do

temp. 80—100° i dodaje porcjami sól kuchenną. Po wsypaniu całej ilości soli z kolby drugiej, kolbę pierwszą podgrzewa się silniej i destyluje surowy trójchlorek arsenu. Otrzymany destylat destyluje się powtórnie z równą odbjętością stężonego kwasu siarkowego (w celu usunięcia wody). Odwodniony destylat oczyszcza się przez destylację w aparacie o szklanych szlifach.

Otrzymywanie (III)

$$2As_2O_3 + 6S_2Cl_2 \longrightarrow 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

W kolbie, połączonej z długą chłodnicą zwrotną i wkraplaczem, umieszcza się 198 g suchego trójtlenku arsenu i przez chłodnicę wkrapla się stopniowo 410 g chlorku siarki. Mieszaninę ogrzewa się tak długo, aż wydziela się z niej dwutlenek siarki. Następnie na kolbę nakłada się nasadkę destylacyjną, którą łączy się z chłodnicą i odbieralnikiem, po czym powoli ogrzewa się kolbę, zbierając frakcję wrzącą w temp. 128—135°. Otrzymany surowy trójchlorek arsenu destyluje się powtórnie z niewielką ilością suchego trójtlenku arsenu.

108. Trójbromek arsenu *(Arsenum tribromatum)* $AsBr_3$

$M = 314{,}68$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 3,54. Topi się w temp. 32,8°. Wrze w temp. 221°. Pod wpływem wody rozkłada się. Rozpuszcza się w dwusiarczku węgla, kwasie solnym i bromowodorowym.

Otrzymywanie

$$As_4 + 6Br_2 \longrightarrow 4AsBr_3$$

W retorcie z tubusem umieszcza się 75 g sproszkowanego arsenu. Retortę łączy się z odbieralnikiem (kolbą destylacyjną) chłodzonym wodą. Tubus retorty zamyka się korkiem (najlepiej ze szklanym szlifem) z osadzoną w nim rurką szklaną doprowadzającą pary bromu do powierzchni arsenu. Drugi koniec rurki łączy się za pomocą szlifu szklanego z kolbą zawierającą 200 g suchego bromu i umieszczoną na łaźni wodnej. Retortę z arsenem podgrzewa się na łaźni piaskowej, ogrzewając jednocześnie ostrożnie kolbę z bromem tak, aby pary bromu powoli przechodziły do kolby z ogrzanym arsenem. Arsen reaguje z bromem i do odbieralnika sublimuje trójbromek arsenu. Po zakończonej reakcji w retorcie pozostaje nadmiar arsenu, który można użyć do otrzymania następnej porcji trójbromku arsenu. Trójbromek arsenu oczyszcza się przez destylację z aparatu o szklanych szlifach z niewielką ilością sproszkowanego arsenu, wiążącego ślady bromu.

109. Trójjodek arsenu *(Arsenum trijodatum)* AsJ_3

$M = 455{,}69$

Własności. Tworzy czerwone kryształy, sublimujące poniżej temp. 100°. Gęstość 4,39. Topi się w temp. 149°. Wrze w temp. 400°. Rozpuszcza się w dwusiarczku węgla, chloroformie, benzenie, toluenie, ksylenie, słabiej natomiast — w eterze, etanolu i wodzie. Pod wpływem wody rozkłada się.

Otrzymywanie

$$As_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

$$AsCl_3 + 3KJ \longrightarrow AsJ_3 + 3KCl$$

28 g trójtlenku arsenu rozpuszcza się w 400 ml stężonego kwasu solnego i, mieszając, dodaje roztwór 140 g jodku potasowego w 140 ml wody. Tworzy się pomarańczowy osad. Po wytrąceniu osadu roztwór miesza się jeszcze kilka minut, sączy, a otrzymany osad suszy. Osad rozpuszcza się w dwusiarczku węgla i odsącza od KJ. Roztwór zagęszcza się do krystalizacji, chłodzi i odsącza wydzielone kryształy, które następnie się suszy. Wydajność 114 g.

110. Trójtlenek arsenu *(Arsenum trioxydatum)* As_2O_3 (As_4O_6)

[Arszenik (*Acidum arsenicosum*)]

$M = 197{,}86$

Własności. Tworzy bezbarwną, szklistą masę (lub bezbarwny bezpostaciowy proszek) o gęstości 3,86 lub bezbarwne kryształy o gęstości 4,15. Obie postacie sublimują w temp. 193°. W 100 g wody rozpuszcza się: 1,2 g, 2,04 g i 11,46 g arszeniku odpowiednio w temperaturach: 2°, 25° i 100°. Trójtlenek arsenu rozpuszcza się w etanolu, a jeszcze lepiej w stężonym kwasie solnym. Nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie. Jest silną trucizną.

Otrzymywanie (I)

$$Fe_2S_2As_2 + 5O_2 \longrightarrow As_2O_3 + 2SO_2 + Fe_2O_3$$

Trójtlenek arsenu otrzymuje się przez spalenie pirytu arsenowego. Sproszkowany piryt umieszcza się w rurze ze szkła trudno topliwego, której jeden koniec połączony jest za pomocą korka z dwoma odbieralnikami chłodzonymi wodą (kolbki destylacyjne). Rurę z pirytem umieszcza się w elektrycznym lub gazowym piecu rurowym i praży. Drugi koniec rury zamyka się korkiem z osadzoną w nim rurką szklaną, którą doprowadza się silny strumień suchego tlenu lub powietrza. Prażony piryt spala się z wydzieleniem surowego trój-

tlenku arsenu, sublimującego do odbieralnika i osiadającego na jego ścianach i dnie. Spalanie prowadzi się dopóty, dopóki z odbieralników wydziela się dwutlenek siarki, a następnie praży się rurę nieco silniej jeszcze w strumieniu powietrza, aby wysublimować z niej resztki trójtlenku arsenu.

Otrzymywanie trójtlenku arsenu w laboratorium nie opłaca się. Związek ten otrzymuje się na skalę techniczną, w sposób podobny do wyżej opisanego, z pirytów arsenowych. Trójtlenek arsenu otrzymany tą drogą jest silnie zanieczyszczony. Oczyszcza się go w sposób następujący. Poddaje się go ponownej sublimacji, rozpuszcza w stężonym amoniaku i ogrzewa do temp. 60—70°. Roztwór sączy się i wytrąca z niego trójtlenek arsenu przez zakwaszenie kwasem solnym. Po kilku godzinach osad sączy się, przemywa wodą i suszy.

Trójtlenek arsenu można również oczyścić przez krystalizację z kwasu solnego. W tym celu 20 g trójtlenku arsenu rozpuszcza się w 40 g 25%-owego kwasu solnego i ogrzewa roztwór do temp. 100°. Gorący roztwór sączy się przez lejek ze szkla porowatego. Otrzymane kryształy trójtlenku arsenu przemywa się wodą tak długo, aż przesącz nie wykaże odczynu kwaśnego, a następnie przemywa się alkoholem, suszy i sublimuje.

40 g trójtlenku arsenu i 100 ml bezwodnego metanolu (nie zawierającego acetonu) nasyca się, chłodząc lodem, suchym chlorowodorem. Otrzymany roztwór oddestylowuje się w aparacie o szklanych szlifach tak, aby w kolbie pozostało tylko kilka mililitrów roztworu. Z destylatu wytrąca się czysty trójtlenek arsenu dodając nadmiaru wody destylowanej. Osad odsącza się, przemywa wodą i etanolem, a następnie suszy w temp. 110°.

Otrzymywanie (II)

$$2Na_2HAsO_4 + 2SO_2 \longrightarrow As_2O_3 + 2Na_2SO_4 + H_2O$$

50 g arsenianu sodowego rozpuszcza się w 150 ml wody. Roztwór sączy się i nasyca dwutlenkiem siarki tak długo, aż poczujemy ostrą woń SO_2. Podczas nasycania wytrąca się biały osad trójtlenku arsenu. Roztwór pozostawia się do krystalizacji, a następnie odsącza się osad i przemywa go wodą tak długo, aż przesącz przestanie odbarwiać rozcieńczony roztwór jodu. Otrzymany czysty trójtlenek arsenu przemywa się etanolem i suszy w temp. 110°. Wydajność wynosi 95%.

Analiza. Trójtlenek arsenu oznacza się jodometrycznie. W tym celu do 1 g As_2O_3 dodaje się 6 g dwuwęglanu potasowego i rozpuszcza się mieszaninę w 50 ml wrzącej wody. Po ochłodzeniu roztworu rozcieńcza się go do objętości 100 ml wodą. Z tej ilości bierzemy 20 ml, rozcieńczamy 50 ml wody i miareczkujemy 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. 1 ml 0,1n jodu odpowiada 4,9455 mg trójtlenku arsenu.

0,5 g trójtlenku arsenu do analizy powinno się rozpuszczać bez pozostałości i na gorąco w 5 ml amoniaku o gęstości 0,96 i 5 ml wody. Po wyprażeniu trójtlenek powinien dawać najwyżej 0,01% pozostałości i nie powinien zawierać chlorowców oraz siarczków.

111. Pięciotlenek arsenu *(Arsenum pentaoxydatum)* As_2O_5 (As_4O_{10})

$M = 229{,}86$

Własności. Jest to bezpostaciowy, biały proszek o gęstości 4,086. Topi się w temp. 315°, przy czym w temperaturze tej następuje jego rozkład. Rozpuszcza się dobrze w alkoholu i wodzie (w temp. 16° w 100 ml rozpuszcza się 150 g pięciotlenku).

Otrzymywanie

$$2H_3AsO_4 \longrightarrow As_2O_5 + 3H_2O$$

100 g trójtlenku arsenu zalewa się w zlewce 150 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}35$) i podgrzewa. Wydzielają się brunatne dymy tlenków azotu. Po rozpuszczeniu osadu roztwór sączy się przez lejek ze szkła porowatego, odparowuje do sucha, a pozostałość praży w tyglu porcelanowym do ciemno czerwonego żaru. Higroskopijną pozostałość przechowuje się w słoiku szczelnie zamkniętym szklanym korkiem.

Analiza. Po rozpuszczeniu w wodzie pięciotlenku arsenu tworzy się kwas arsenowy. W związku z tym pięciotlenek arsenu analizuje się jako kwas arsenowy.

112. Kwas ortoarsenowy *(Acidum orthoarsenicicum)* $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$

[Kwas arsenowy (*Acidum arsenicicum*)]

$M = 301{,}92$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy o gęstości 2,0—2,5. Topi się w temp. 35,5°. Wodę krystalizacyjną traci w temp.160°. Rozpuszcza się w alkoholu i wodzie.

Gęstość wodnych roztworów kwasu ortoarsenowego w temp. 16°

Gęstość	% H_3AsO_4	Gęstość	% H_3AsO_4	Gęstość	% H_3AsO_4
1,00	0,00	1,45	50,40	1,90	76,37
1,05	7,71	1,50	53,70	1,95	78,30
1,10	14,60	1,55	57,10	2,00	80,20
1,15	21,04	1,60	60,40	2,05	82,50
1,20	26,90	1,65	63,50	2,10	84,07
1,25	32,20	1,70	66,40	2,15	86,40
1,30	37,20	1,75	69,10	2,20	87,90
1,35	41,70	1,80	71,60	2,25	89,50
1,40	46,04	1,85	74,07	2,30	91,90

Otrzymywanie

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Mieszaninę 100 g trójtlenku arsenu i 100—110 g kwasu azotowego ($d = 1{,}38$) ogrzewa się w kolbie na łaźni piaskowej tak długo, aż biały osad rozpuści się i przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu. Otrzymany roztwór sączy się przez lejek ze szkła porowatego i odparowuje w parownicy porcelanowej (dodając 5 ml dymiącego kwasu azotowego) do sucha. Suchą pozostałość rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody, sączy i bada małą próbkę roztworu siarkowodorem na zawartość kwasu arsenawego. Jeżeli nie tworzy się natychmiast żółty osad oznacza to, że cały trójtlenek arsenu został utleniony na kwas arsenowy (gdyby utworzył się osad, roztwór odparowuje się do sucha i ponownie dodaje dymiącego kwasu azotowego). Roztwór zagęszcza się do konsystencji syropu, zaszczepia kryształkiem kwasu arsenowego i pozostawia w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapniowym i wodorotlenkiem potasowym do krystalizacji. Odsącza się kryształy w ilości 125—140 g, które suszy się w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapniowym.

Analiza. Wodny roztwór kwasu arsenowego nie powinien dawać zmętnień i osadów z: azotanem srebra, chlorkiem barowym i kwasem azotowym. Nie powinien: ciemnieć od siarkowodoru, dawać niebieskiego zabarwienia z dwufenyloaminą i kwasem siarkowym oraz nie powinien dawać czerwonego zabarwienia z siarkocyjankiem amonowym. Po zalkalizowaniu dwuwęglanem sodowym nie powinien odbarwiać 0,01n roztworu jodu (trójtlenek arsenu).

Kwas arsenowy oznacza się jodometrycznie. W tym celu roztwór kwasu zadaje się nadmiarem jodku potasowego, zakwasza 25%-owym kwasem siarkowym i pozostawia na $^1/_2$ godz w ciemnym miejscu w kolbce zamkniętej szklanym korkiem. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu sodowego odpowiada 7,196 mg bezwodnego kwasu arsenowego.

113. Dwusiarczek arsenu *(Arsenum bisulfuratum)* As_2S_2 (As_4S_4)

[Realgar (*Arsenum sulfuratum rubrum*)]

$$M = 213{,}98$$

Własności. Jest to czerwony, krystaliczny proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w roztworach siarczku i dwuwęglanu sodowego. Występuje w dwóch odmianach alotropowych. Odmiana α ma gęstość 3,506 i topi się w temp. 267°, odmiana β zaś ma gęstość 3,254 i topi się w temp. 307°. Obie odmiany mają tę samą temperaturę wrzenia, a mianowicie 565°.

Otrzymywanie (I)

$$2As_4 + S_8 \longrightarrow 4As_2S_2$$

W retorcie ze szkła trudno topliwego lub porcelany umieszcza się 50 g sproszkowanego arsenu i 10 g sproszkowanej siarki. Retortę łączy się z odbieralnikiem i mieszaninę podgrzewa na łaźni piaskowej. Zachodzi gwałtowna

reakcja, której towarzyszą takie zjawiska, jak błyski i żarzenie się mieszaniny reakcyjnej. Po ukończonej reakcji zawartość kolby destyluje się do odbieralnika, w którym gromadzi się czarna ciecz zastygająca na czerwoną masę. W retorcie pozostaje nadmiar arsenu.

Otrzymywanie (II)

Bardziej zanieczyszczony realgar otrzymuje się przez ogrzewanie 40 g trójtlenku arsenu z 20 g siarki, a następnie destylację powstałego związku.

114. Trójsiarczek arsenu *(Arsenum trisulfuratum)* As_2S_3 (As_4S_6)

[Aurypigment (*Arsenum sulfuratum flavum*)]

$M = 246{,}04$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 3,43. Topi sie w temp. 300°. Wrze w temp. 707° (760 mmHg). Nie rozpuszcza się prawie w wodzie; rozpuszcza się w alkoholu, węglanach i wodorotlenkach potasowców.

Otrzymywanie

$$2AsCl_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6HCl$$

Rozpuszcza się w kolbie na gorąco 50 g trójtlenku arsenu w 200 g 25%-owego kwasu solnego i 300 ml wody. Otrzymany roztwór nasyca się na gorąco siarkowodorem. Tworzy się żółty osad. Kolbę z mieszaniną reakcyjną, po nasyceniu siarkowodorem, zamyka się korkiem i pozostawia na dobę w temperaturze pokojowej. Jeśli po upływie tego czasu roztwór nie ma zapachu siarkowodoru, zawartość kolby ponownie nasyca się na gorąco siarkowodorem i pozostawia znów na dobę w temperaturze pokojowej, po czym oddziela się osad przez dekantację i przemywa go wodą (również przez dekantację) dopóty, dopóki woda wykazuje odczyn kwaśny. Osad odsącza się i suszy na glince porowatej w temp. 60—70°. Wydajność około 60 g.

Analiza. 1 g preparatu gotowany z 20 ml wody powinien dawać przesącz, z którego, po zakwaszeniu kwasem solnym i nasyceniu siarkowodorem, nie powinien wytrącać się żółty osad lub też roztwór nie powinien przybierać żółtego zabarwienia (inne związki arsenu). Zawartość popiołu po wyprażeniu preparatu powinna wynosić 1%.

115. Antymon *(Stibium)* Sb

$M = 121{,}76$

Własności. Tworzy srebrzyste, metaliczne kryształy; gęstość 6,684. Topi się w temp. 630°. Wrze w temp. 1380°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w gorącym kwasie siarkowym i wodzie królewskiej.

Otrzymywanie (I)

$$Sb_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Sb + 3CO$$

200 g sproszkowanego suchego tlenku antymonu miesza się z 100—160 g bezwodnego węglanu sodowego w proszku i z 40 g sproszkowanego węgla drzewnego. Mieszaninę umieszcza się w tyglu i topi przez 0,5—1 godz. Stop wlewa się do wody. Szlaka rozpuszcza się, a na dnie pozostają stopione kawałki antymonu, które zbiera się i stapia. Antymon najlepiej jest otrzymywać w tyglu grafitowym.

Antymon można też otrzymać z antymonitu. 100 g sproszkowanego siarczku antymonawego (antymonitu) miesza się z 200 g sproszkowanej soli kuchennej i dodaje 300 g stężonego kwasu siarkowego z 200 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się lekko przez kilka godzin, a następnie gotuje godzinę, aż przestanie się z niej wydzielać siarkowodór. Po odsączeniu do otrzymanego roztworu zawierającego chlorek antymonawy dodaje się, mieszając, wody, aż zacznie się tworzyć białe zmętnienie tlenohlorku antymonawego. Roztwór sączy się, a do przesączu dodaje wody dopóty, dopóki tworzy się biały osad tlenochlorku. Po kilku godzinach zlewa się roztwór znad osadu (nie powinien on dawać zmętnienia po rozcieńczeniu wodą). Osad odsącza się, przemywa wodą, suszy i stapia, jak podano wyżej, 100 g z 80 g bezwodnej sody i 20 g sproszkowanego węgla drzewnego.

Otrzymywanie (II)

$$Sb_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Sb + 3H_2O$$

W małej retorcie z porcelany lub ze szkła trudno topliwego umieszcza się 100 g tlenku antymonawego. W tubusie retorty, zamkniętym korkiem azbestowym (uszczelnionym szkłem wodnym) umieszcza się rurkę kwarcową (lub żelazną) doprowadzającą wodór. Retortę podgrzewa się w piecu do ciemnego żaru (ok. 500°) i przepuszcza przez nią strumień suchego wodoru tak długo, aż z szyjki retorty przestanie wydzielać się para wodna. Retortę nieco chłodzi się i wylewa z niej czysty antymon. Wydajność teoretyczna.

Otrzymywanie (III)

$$2SbCl_3 + 3Zn \longrightarrow 2Sb + 3ZnCl_2$$

20 g chlorku antymonawego rozpuszcza się w 80 ml wody i dodaje stężonego kwasu solnego, aby rozpuścił się osad tlenochlorku antymonu. Do roztworu wrzuca się kawałki blachy cynkowej. Na powierzchni cynku gromadzi się czarna masa antymonu. Kawałki cynku tak długo pozostawia się w roztworze, aż przestanie on wykazywać obecność antymonu (nie daje osadu tlenochlorku antymonu po rozcieńczeniu wodą). Osad antymonu zbiera się, przemywa go kwasem solnym i wodą, a następnie stapia z niewielką ilością bezwodnego węglanu sodowego.

Otrzymywanie (IV)

$$Sb_2S_3 + 3Fe \longrightarrow 2Sb + 3FeS$$

W tyglu stapia się sproszkowaną mieszaninę 100 g antymonitu, 44 g opiłków żelaznych (z miękkiego żelaza), 10 g bezwodnego siarczanu sodowego i 3 g węgla drzewnego. Za pomocą tej metody otrzymuje się surowy antymon w przemyśle. Antymon ten, oprócz innych zanieczyszczeń, zawiera często arsen.

Arsen usuwa się przez stapianie w ciągu 2 godz, mieszaniny 160 g surowego antymonu, 10 g czystego sproszkowanego antymonitu i 20 g bezwodnego węglanu sodowego. Metal oddziela się od szlaki i stapia go ponownie z 15 g węglanu sodowego. Antymon oddziela się i wygotowuje wodą. Arsen usuwa się również przez stapianie z sodą.

116. Trójchlorek antymonu *(Stibium trichloratum)* $SbCl_3$

$M = 228{,}13$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 3,14. Topi się w temp. 73°. Wrze w temp. 223°. Rozpuszcza się w alkoholu, dwusiarczku węgla, chloroformie, eterze i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszcza się również w wodzie po dodaniu kwasu solnego (w temp. 0° w 100 ml wody rozpuszcza się 601,6 g trójchlorku). W wodzie ulega hydrolizie z wytworzeniem tlenochlorku. Związek ten silnie nekrotyzuje tkanki zwierzęce.

Otrzymywanie (I)

$$Sb_2S_3 + 6HCl \longrightarrow 2SbCl_3 + 3H_2S$$

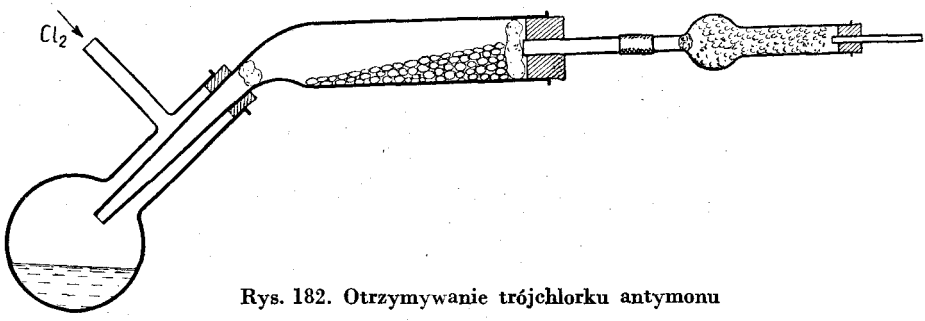
300 g sproszkowanego antymonitu umieszcza się w kolbie szklanej i dodaje 1500 g stężonego kwasu solnego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni powietrznej, piaskowej lub na siatce, aż przestanie wydzielać się siarkowodór. Podczas reakcji dodaje się małymi porcjami 12 g chloranu potasowego, który przyspiesza reakcję. Otrzymany roztwór chłodzi się i odsącza przez lejek ze szkła porowatego. Przesącz przelewa się do kolby o szklanych szlifach, a następnie łączy z chłodnicą powietrzną i odbieralnikiem zaopatrzonym w rurkę z chlorkiem wapniowym. Kolbę zamyka się korkiem z osadzonym w nim termometrem. Najpierw oddestylowuje się wodę i wodny roztwór trójchlorku antymonu zabarwiony często na żółto chlorkiem żelazowym, a następnie zbiera się osobno frakcję powyżej 200° zawierającą prawie czysty chlorek antymonawy, który zastyga w odbieralniku na krystaliczną masę. Często chlorek antymonawy zaczyna już krzepnąć w chłodnicy. Aby temu zapobiec, chłodnicę podgrzewa

się palnikiem, co powoduje roztapianie zakrzepłej masy i jej spływanie do odbieralnika. Otrzymuje się 195—225 g trójchlorku antymonu, który można oczyścić przez destylację powtórną.

Otrzymywanie (II)

$$2Sb + 3Cl_2 \longrightarrow 2SbCl_3$$

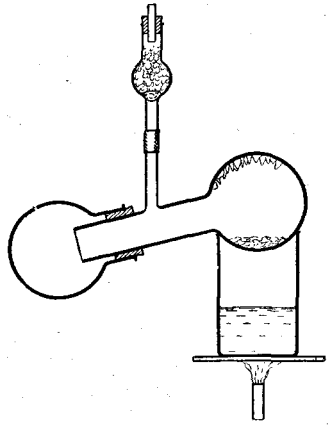
Aparatura składa się z kolby destylacyjnej (rys. 182), w której szczelnie osadzono, za pomocą korka gumowego, rurkę szklaną o długości 60—80 cm



Rys. 182. Otrzymywanie trójchlorku antymonu

i średnicy 1,7—2 cm zgiętą pod kątem. W kolanie rury umieszcza się luźny zwitek waty szklanej, a samą rurę napełnia się kawałkami antymonu. Przez rurkę boczną kolby doprowadza się strumień suchego chloru, który przedostaje się do rury, w której reaguje z antymonem. W wyniku reakcji powstaje trójchlorek antymonu, który ścieka do kolby. Dopływ chloru reguluje się tak, aby możliwie jak najmniej nieprzereagowanego chloru uchodziło z rurki. Po przereagowaniu prawie całej ilości antymonu reakcję przerywa się, dodaje do kolby nieco sproszkowanego antymonu, w celu zredukowania pięciochlorku antymonu do trójchlorku, i destyluje z niej czysty trójchlorek antymonu w temp. 220°. Wydajność 95—97%.

Trójchlorek antymonu można oczyścić przez sublimację w aparacie podanym na rysunku 183. Kolbę destylacyjną z rurką boczną, na której umieszcza się rurkę z bezwodnym chlorkiem wapniowym, łączy się z kolbą o szerokiej szyjce za pomocą korka (patrz rys. 183). W kolbie destylacyjnej umieszcza się trójchlorek antymonu, a część kulistą kolby wstawia się do pierścienia łaźni wodnej. Wystającą część kuli chłodzi się mokrymi ściereczkami



Rys. 183. Sublimacja trójchlorku antymonu

zwilżonymi zimną wodą. Chlorek antymonu sublimuje i osiada na chłodzonych ścianach kolby w postaci kryształów. Po skończonej sublimacji przez lekkie opukiwanie przesypuje się sublimat do kolby o szerokiej szyjce.

Analiza. Trójchlorek antymonu oznacza się jodometrycznie. W tym celu 0,2 g próbkę rozpuszcza się w 20 ml 25%-owego roztworu winianu sodowo-potasowego, dodaje 2 g dwuwęglanu sodowego i miareczkuje 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. 1 ml 0,1n jodu odpowiada 11,407 mg $SbCl_3$.

Trójchlorek antymonu do analizy powinien rozpuszczać się bez wytwarzania mętów w podwójnej ilości suchego chloroformu. Preparat nie powinien zawierać arsenu (rozpuszczony w trzech częściach stężonego kwasu solnego nie powinien w ciągu godziny ciemnieć po dodaniu roztworu chlorku cynawego), siarczanów, żelaza i metali ciężkich.

117. Tlenochlorek antymonu *(Stibium oxychloratum)* SbOCl

$M = 173{,}22$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w acetonie, dwusiarczku węgla, chloroformie, amoniaku i kwasie solnym. Gorąca woda rozkłada go do trójtlenku antymonu. Ogrzany do temp. 170° również ulega rozkładowi.

Otrzymywanie (I)

$$SbCl_3 + H_2O \longrightarrow SbOCl + 2HCl$$

Rozciera się 10 g trójchlorku antymonu z 7 ml wody w moździerzu porcelanowym i pozostawia w zakorkowanej kolbie na kilka dni. Tworzy się krystaliczny osad, który odsącza się, wyciska, przemywa eterem i suszy w próżni na talerzu porowatym.

Otrzymywanie (II)

Do stężonego roztworu trójchlorku antymonu, zakwaszonego możliwie małą ilością kwasu solnego, dodaje się dużą ilość wody destylowanej (20—50 ml wody na 1 g trójchlorku antymonu) i pozostawia na 1 dzień. Powstały osad przemywa się przez dekantację, odsącza i suszy na talerzu porowatym. Z 50 g trójchlorku antymonu uzyskuje się 36—42 g proszku o składzie $Sb_2O_3 \cdot 2SbOCl$.

118. Trójbromek antymonu *(Stibium tribromatum)* $SbBr_3$

$M = 361{,}51$

Własności. Tworzy bezbarwne, rozpływające się, higroskopijne kryształy; gęstość 4,148. Topi się w temp. 96,6°. Wrze w temp. 280°. Rozpuszcza się w alkoholu, acetonie, dwusiarczku węgla i wielu innych cieczach organicznych oraz w kwasie solnym, bromowodorowym i amoniaku. Rozkłada się pod działaniem wody.

Otrzymywanie

$$2Sb + 3Br_2 \longrightarrow 2SbBr_3$$

W retorcie szklanej z tubusem umieszcza się 240 g suchego bromu. Retortę chłodzi się i przez tubus stopniowo dodaje się 130 g sproszkowanego antymonu. Antymon reaguje energicznie z bromem (błyski ognia).

Zawartość retorty miesza się po dodaniu każdej porcji antymonu. Po dodaniu całej ilości antymonu retortę łączy się z odbieralnikiem i oddestylowuje z niej trójbromek przez ogrzewanie na łaźni piaskowej lub powietrznej. Otrzymany destylat destyluje się powtórnie z aparatu o szlifach szklanych, dodając nieco sproszkowanego antymonu, i zbiera się frakcję wrzącą w granicach 278—282°. Preparat można oczyścić przez krystalizację suchego dwusiarczku węgla. Wydajność ok. 95%.

119. Trójjodek antymonu *(Stibium trijodatum)* SbJ_3

$M = 502{,}52$

Własności. Tworzy czerwonożółte kryształy; gęstość 4,768. Topi się w temp. 167°. Wrze w temp. 401°. Rozpuszcza się w etanolu, acetonie, benzenie i dwusiarczku węgla; nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla. Pod działaniem wody następuje rozkład z wytworzeniem oksyjodku antymonu.

Otrzymywanie

$$2Sb + 3J_2 \longrightarrow 2SbJ_3$$

W kolbie z chłodnicą zwrotną umieszcza się 1 l suchego benzenu i 20 g sproszkowanego antymonu. Kolbę podgrzewa się tak, aby we wrzącym benzenie utworzyła się jednolita zawiesina antymonu. Przez chłodnicę dodaje się porcjami 64 g suchego sproszkowanego jodu. Zawartość kolby gotuje się przez $^1/_2$ godz, przy czym jod odbarwia się, antymon znika (reaguje z jodem), a z roztworu wytrącają się czerwone kryształy trójjodku antymonu. Otrzymany produkt chłodzi się i odsącza kryształy trójjodku. Przesącz zagęszcza się w celu uzyskania reszty tego związku, po wytrąceniu kryształów odsącza się je i przemywa czterochlorkiem węgla.

120. Trójfluorek antymonu *(Stibium trifluoratum)* SbF_3

$M = 178{,}76$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,379. Topi się w temp. 292°. Ogrzany sublimuje. Rozpuszcza się dobrze w wodzie (w temp. 0 i 30° rozpuszcza się w 100 g wody odpowiednio 384,7 g i 563,6 g).

Otrzymywanie

$$Sb_2O_3 + 6HF \longrightarrow 2SbF_3 + 3H_2O$$

W parownicy platynowej umieszcza się 14 g trójtlenku antymonu i dodaje nadmiaru 40%-owego kwasu fluorowodorowego (ok. 40 g). Parownicę podgrzewa się, aby trójtlenek antymonu rozpuścił się. Roztwór zagęszcza się na łaźni wodnej do pojawienia się pierwszych kryształów trójfluorku antymonu, a następnie ochładza w lodzie i odsącza kryształy na lejku z masy plastycznej, odpornym na działanie fluorowodoru. Kryształy suszy się między arkuszami bibuły na powietrzu i przechowuje w naczyniu z masy plastycznej, odpornym na działanie fluorowodoru. Ług pokrystaliczny po odparowaniu daje nam dalsze porcje kryształów. Wydajność do 80%. Trójfluorek antymonu oczyszcza się przez destylację z naczyń miedzianych.

121. Pięciochlorek antymonu *(Stibium pentachloratum)* $SbCl_5$

$M = 299{,}05$

Własności. Jest to bezbarwna, dymiąca, żrąca ciecz o gęstości 2,336 i współczynniku załamania światła 1,601. Krzepnie w postaci kryształów w temp. 2,8°. Wrze w temp. 140° pod ciśnieniem atmosferycznym i w temp. 68° pod ciśnieniem 14 mmHg. Z wodą tworzy hydraty: $SbCl_5 \cdot H_2O$ i $SbCl_5 \cdot 4H_2O$, bezbarwne krystaliczne związki. Rozkłada się pod działaniem wody.

Otrzymywanie

$$SbCl_3 + Cl_2 \longrightarrow SbCl_5$$

W kolbie destylacyjnej zamkniętej korkiem (najlepiej szklanym ze szlifem) z rurką szklaną do doprowadzania chloru umieszcza się 228 g świeżo przedestylowanego trójchlorku antymonu. Rurkę boczną kolby zamyka się rurką z chlorkiem wapniowym. Kolbę umieszcza się na łaźni, podgrzewa ją ($SbCl_3$ topi się) i stopniowo przepuszcza przez nią strumień suchego chloru. Trójchlorek antymonu reaguje z chlorem, przy czym ilość cieczy w kolbie zwiększa się. Chlor dopuszcza się tak długo, aż przyrost wagi kolby wynosi ok. 71 g. Ciecz jest zabarwiona na żółto przez chlor. Nadmiar chloru usuwa się przepuszczając przez kolbę strumień suchego powietrza (osuszonego pięciotlenkiem fosforu) lub dwutlenku węgla. Ciecz destyluje się następnie w próżni z kolby o szklanych szlifach. Wydajność ok. 95%.

122. Trójtlenek antymonu *(Stibium trioxydatum)* Sb_2O_3

$M = 291{,}52$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy występujące w dwóch odmianach: regularnej o gęstości 5,2 i rombowej o gęstości 5,67. Obie postacie topią

się w temp. 656° i sublimują w temp. 1550°. Związek ten nie rozpuszcza się prawie w wodzie; rozpuszcza się w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie (I)

$$2SbOCl + Na_2CO_3 \longrightarrow Sb_2O_3 + 2NaCl + CO_2$$

100 g trójchlorku antymonu rozpuszcza się w 65 g 12,5%-owego kwasu solnego. Na 100 g tego roztworu daje się 500 ml wody, miesza i stopniowo wlewa płyn do objętości 3000 ml wody. Powstaje biały osad, który po upływie 12 godz przemywa się przez dekantację, odsącza i rozciera z 2%-owym roztworem węglanu sodowego do reakcji słabo alkalicznej. Osad odsącza się i przemywa wodą do reakcji obojętnej przesączu. Próbka osadu rozpuszczona w rozcieńczonym kwasie azotowym nie powinna dawać zmętnienia z roztworem azotanu srebrowego. Osad suszy się w temp. 100°. Wydajność 95—98%.

Otrzymywanie (II)

$$2Sb + 3KNO_3 \longrightarrow Sb_2O_3 + 3KNO_2$$

Przyrządza się sproszkowaną mieszaninę o składzie: 37 g antymonu, 20 g azotanu potasowego i 17 g kwaśnego siarczanu potasowego. Otrzymany proszek małymi porcjami wrzuca się do porcelanowego lub kwarcowego tygla ogrzanego do czerwoności. Antymon spala się. Zawartość tygla po spaleniu studzi się i wsypuje do wody, a następnie gotuje lub słabo alkalizuje roztwór, jeśli nie jest alkaliczny, roztworem węglanu sodowego. Osad odsącza się i przemywa gorącą wodą aż do odczynu obojętnego przesączu, a następnie suszy w temp. 100°. Wydajność prawie teoretyczna.

Otrzymywanie (III)

$$2SbOOOC(HO)CHCH(OH)CO_2K + 2NH_4OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Sb_2O_3 + 2NH_4O_2C(HO)CHCH(OH)CO_2K + H_2O$$

100 g winianu antymonylo-potasowego rozpuszcza się na gorąco w 1 l wody. Roztwór sączy się i na gorąco dodaje do niego 25%-owego roztworu amoniaku, aż do ustalenia się wyraźnej woni amoniaku. Wytrąca się biały osad. Roztwór gotuje się jeszcze $^1/_2$ godz i bada, czy amoniak nie wytrąca osadu z próbki przesączu (jeśli wytrąca, dodaje się ponownie amoniaku do roztworu i gotuje). Mieszaninę pozostawia się na noc, a następnie biały osad tlenku przemywa przez dekantację, po czym odsącza się go, przemywa wodą do odczynu obojętnego przesączu i suszy w temp. 100°. Wydajność 95—97%.

Analiza. Trójtlenek antymonu oznacza się ilościowo, jak trójchlorek antymonu. Próbkę rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, dodaje winianu sodowo-potasowego i dwuwęglanu sodowego i miareczkuje 0,1n roztworem jodu. 1 ml 0,1n J odpowiada 7,288 mg Sb_2O_3.

Trójtlenek antymonu nie powinien zawierać chloru. Próbka rozpuszczona w wodorotlenku

sodowym i wytrącona kwasem azotowym powinna dawać przesącz nie tworzący zmętnienia z azotanem srebrowym. Roztwór trójtlenku antymonu w wodorotlenku potasowym nie powinien dawać ciemnego osadu z siarkowodorem. Roztwór preparatu w kwasie solnym nie powinien ciemnieć od chlorku cynawego (As); roztwór ten po dodaniu kwasu winowego i jodku potasowego nie powinien wydzielać jodu (kwasy antymonowe).

123. Pięciotlenek antymonu *(Stibium pentaoxydatum)* Sb_2O_5

$M = 323{,}52$

Własności. Jest to żółtawy proszek o gęstości 3,78. W temp. 380° przechodzi w Sb_2O_4, a w temp. 930° — w Sb_2O_3. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku potasowego i kwasie solnym.

Otrzymywanie

$$2SbCl_5 + 5H_2O \longrightarrow Sb_2O_5 + 10HCl$$

50 g pięciotlenku antymonu miesza się z 1250 ml destylowanej wody. Tworzy się biały osad. Roztwór pozostawia się na noc, a następnie odsącza osad i przemywa go zimną wodą. Osad suszy się w temp. 275° do stałej wagi.

Otrzymywanie (II)

Pięciotlenek antymonu otrzymuje się również przez rozpuszczenie antymonu na gorąco w mieszaninie kwasu azotowego z kwasem solnym. Powstaje wówczas żółtawy proszek uwodnionego pięciotlenku antymonu. Proszek ten odsącza się, przemywa dokładnie wodą i suszy w temp. 275° do stałej wagi.

Analiza. Pięciotlenek antymonu oznacza się jodometrycznie. W tym celu rozpuszcza się go w kwasie solnym, dodaje nadmiaru jodku potasowego, pozostawia w zamkniętej kolbie ze szklanym korkiem w ciemnym miejscu przez godzinę i miareczkuje wydzielony jod tiosiarczanem sodowym. 1 ml 0,1n tiosiarczanu sodowego odpowiada 8,0855 mg Sb_2O_5. W podobny sposób miareczkuje się też pięciochlorek antymonu.

Miareczkowanie przebiega lepiej wobec kwasu winowego.

124. Trójsiarczek antymonu *(Stibium trisulfuratum)* Sb_2S_3

$M = 339{,}70$

Własności. Tworzy szare lub czerwone kryształy o gęstości 4,64. Topi się w temp. 550°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie solnym i roztworze siarczku amonowego. Występuje w przyrodzie jako minerał antymonit.

Otrzymywanie (I)

$$Sb_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow Sb_2S_3 + 3H_2O$$

30 g trójtlenku antymonu rozpuszcza się w 10 g kwasu winowego i 300 ml wody; dodajemy kwasu solnego tak długo, aż roztwór stanie się przezroczysty.

Otrzymany roztwór ogrzewa się i nasyca siarkowodorem. Wytrąca się pomarańczowy osad, który odsącza się i przemywa gorącą wodą do odczynu obojętnego przesączu, a następnie suszy.

Proszek trójsiarczku antymonu, ogrzany w rurze do temp. 210—220°. w strumieniu suchego dwutlenku węgla, ciemnieje i przechodzi w szarą postać krystaliczną.

Czerwoną postać trójsiarczku antymonu otrzymuje się przez zmieszanie roztworu 15 g trójchlorku antymonu w 75 ml wody (z dodatkiem kwasu solnego) z roztworem 18 g tiosiarczanu sodowego w 75 ml wody, a następnie gotowanie powstałej mieszaniny.

Otrzymywanie (II)

100 g czystego sproszkowanego antymonitu gotuje się $^1/_2$ godz z 660 g 15%-owego roztworu wodorotlenku potasowego i 1000 ml wody. Do roztworu dodaje się 5000 ml wody i szybko sączy na gorąco, a osad przemywa gorącą wodą. Przesącz wlewa się do 454 g 15%-owego kwasu siarkowego rozcieńczonego 1000 ml wody. Powstały osad odsącza się, przemywa wodą przez 15 min i gotuje z mieszaniną 200 g 15%-owego kwasu siarkowego i 600 ml wody. Roztwór sączy się, przemywa wodą oraz zalewa mieszaniną 40 g dwuwęglanu sodowego w 800 ml wody i pozostawia na 2 dni, wstrząsając nim od czasu do czasu. Osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w ciemności. Otrzymuje się pomarańczowy trójsiarczek antymonu.

Otrzymywanie (III)

Minerał antymonit zawiera zanieczyszczenia. Oczyszcza się go w sposób następujący:

100 g sproszkowanego antymonitu miesza się z gorącą wodą i sączy. Osad miesza się z 10 g stężonego roztworu amoniaku oraz dodaje gorącej wody, aby mieszanina dała się wytrząsać. Roztwór umieszcza się w zakorkowanej kolbie i pozostawia w suszarce na dobę w temp. 30—40°, wstrząsając kolbą co pewien czas. Do mieszaniny dodaje się wody, odstawia ją, zlewa roztwór znad osadu, przemywa osad przez dekantację, a następnie odsącza go i przemywa. Osad zadaje się w kolbie 5 g węglanu amonowego i 300 ml wody, a następnie kolbę zatyka korkiem i pozostawia w suszarce na 2 doby w temp. 30°, wstrząsając go co pewien czas (usuwanie siarczków arsenu). Osad przemywa się wrzącą wodą i suszy.

Analiza. W antymonicie trójsiarczek antymonu oznacza się jodometrycznie. 0,2 g antymonitu gotuje się przez 10 min z 10 ml wody i 5 ml 10%-owego wodorotlenku sodowego, dodaje 10 ml wody i sączy; osad przemywa się 2 razy 10 ml gorącej wody. Do przesączu dodaje się 25 ml 3%-owego nadtlenku wodoru, gotuje 15 min, zakwasza 25 ml 25%-owego kwasu solnego, chłodzi, dodaje 1 g jodku potasowego i 25 ml wody, a następnie po 5 min miareczkuje wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 8,5 mg trójsiarczku antymonu. Trójsiarczek antymonu (antymonit) powinien po rozpusz-

czeniu w dziesięciokrotnej ilości gorącego kwasu solnego pozostawiać najwyżej 0,01% części nierozpuszczalnych.

Przesącz po dwuminutowym wstrząsaniu 1 g antymonitu z 2 g węglanu amonowego i 10 ml wody w temp. 50—60° po zakwaszeniu, nawet po kilku godzinach, nie powinien dawać żółtego osadu siarczku arsenu.

125. Pięciosiarczek antymonu *(Stibium pentasulfuratum)* Sb_2S_5

[*Stibium sulfuratum aurantiacum*]

$M = 403{,}82$

Własności. Jest to pomarańczowy proszek o gęstości 4,12. Rozkłada się przy ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie solnym, siarczku amonowym i roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie (I)

$$4Sb_2S_3 + S_8 + 18NaOH \longrightarrow 5Na_3SbS_4 + 3NaSbO_3 + 9H_2O$$

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Na_2SO_4 + Sb_2S_5 + 3H_2S$$

280 g krystalicznej sody rozpuszcza się w 1000 ml wody, a następnie dodaje się mleko wapienne przyrządzone ze 104 g wapna palonego i 400 ml wody. Mieszaninę gotuje się kilka minut. Do roztworu dodaje się sproszkowaną mieszaninę 144 g antymonitu i 28 g siarki, a następnie gotuje, dodając wody w miarę jej wyparowywania do zaniku szarego zabarwienia antymonitu. Roztwór odstawia się, zlewa znad wytrąconego osadu, a następnie wygotowuje osad dwukrotnie gorącą wodą (po 600 ml) i sączy. Przesącz odparowuje się tak długo, aż ochłodzona kropla roztworu nie zacznie krystalizować, po czym chłodzi się go przez kilka godzin w lodzie, sączy wykrystalizowany siarkoantymonian sodowy, a następnie przemywa go rozcieńczonym wodorotlenkiem sodowym, aby usunąć ślady siarkoarsenianu sodowego. Kryształy suszy się. Wydajność 140—160 g. Sól rozpuszcza się w 2,9 cz. wody.

Otrzymywanie (II)

Mieszaninę 300 g sproszkowanego antymonitu, 100 g sproszkowanej siarki i 200 g siarczku sodowego gotuje się z 1 l wody, postępując identycznie, jak podano wyżej.

150 g otrzymanego siarkoantymonianu sodowego rozpuszcza się w 600 ml wody, sączy, a do przesączu dodaje 900 ml wody. Roztwór ten po ochłodzeniu wlewa się do mieszanej i ochłodzonej mieszaniny 60 g stężonego kwasu siarkowego i 900 ml wody. Wytrąca się osad pięciosiarczku antymonu o zabarwieniu pomarańczowym i wydziela się siarkowodór.

Jeżeli roztwór nie ma odczynu kwaśnego na papierek Kongo, dodaje się jeszcze do niego rozcieńczonego kwasu siarkowego, po czym szybko odsącza

osad przez płótno (aby nie wytrąciła się siarka) i przemywa wodą tak długo, aż przesącz przestanie dawać osad z chlorkiem barowym. Osad suszy się w temp. 30° w ciemności i proszkuje. Wydajność ok. 60 g.

Analiza. Zawartość pięciosiarczku antymonu oznacza się jodometrycznie. W tym celu 0,2 g preparatu ogrzewa się z 25 ml 25%-owego kwasu solnego do zniknięcia pomarańczowego zabarwienia i wydzielenia się słomkowożółtej siarki. Następnie dodaje się 10 ml 3%-owego nadtlenku wodoru, odparowuje roztwór do objętości 5—10 ml, sączy przez lejek ze szkła porowatego oraz przemywa kolbę i osad 25 ml kwasu solnego. Po ochłodzeniu do przesączu dodaje się 1 g jodku potasowego, pozostawia na godzinę w ciemnym miejscu w zakorkowanej kolbie ze szklanym korkiem i miareczkuje wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym. 1 ml tiosiarczanu odpowiada 10,095 mg Sb_2S_5.

1 g preparatu wstrząsany przez 2 min w temp. 50—60° z 2 g węglanu amonu i 10 ml wody daje przesącz, który po zakwaszeniu kwasem solnym, nawet po 6 godz, nie powinien dawać żółtego osadu siarczku arsenu. Przesącz po wstrząsaniu preparatu z dwudziestokrotną ilością wody nie powinien dawać zmętnienia z azotanem srebrowym (Cl) i chlorkiem barowym (SO_4).

126. Płyn Caille-Viela

(Odczynnik na alkaloidy)

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło i wkraplacz umieszcza się mieszaninę 40 g jodku potasowego i 67 ml destylowanej wody. W drugiej kolbie rozpuszcza się 5 g trójtlenku antymonu w 20 ml 25%-owego kwasu solnego. Roztwór po przesączeniu przenosi się do wkraplacza, po czym, puszczając w ruch mieszadło, wkrapla go stopniowo do kolby pierwszej. Mieszać należy energicznie, tak aby powstający osad od razu się rozpuszczał. Otrzymany roztwór dopełnia się wodą destylowaną do objętości 100 ml. Odczynnik przechowuje się nad niewielką ilością sproszkowanego antymonu w butelce z ciemnego szkła i ze szklanym korkiem.

127. Winian antymonylo-potasowy *(Stibio-Kalium tartaricum)*

$SbOO_2C(HO)CHCH(OH)CO_2K \cdot \frac{1}{2}H_2O$

[Emetyk (*Tartarus stibiatus*)]

$M = 333{,}90$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,607. Wodę krystalizacyjną traci w temp. 100°. Rozpuszcza się w wodzie (w 100 ml wody w temp. 9° i 100° rozpuszcza się odpowiednio: 5,26 g i 35,7 g) i glicerynie (w temp. 25° 6,67%). Nie rozpuszcza się w alkoholu.

Otrzymywanie

$$Sb_2O_3 + 2KO_2C(CHOH)_2CO_2H \longrightarrow 2KO_2C(CHOH)_2CO_2SbO + H_2O$$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 100 g kwaśnego winianu potasowego, 90 g trójtlenku antymonu i 1000 ml wody zakwaszonej

3 g kwasu solnego. Mieszaninę gotuje się przez 3—4 godz do rozpuszczenia się większości trójtlenku antymonu. Następnie roztwór miesza się i dodaje stopniowo $10^0/_0$-owego roztworu wodorotlenku potasowego, aż do otrzymania odczynu słabo kwaśnego na lakmus. Gorący roztwór odsącza się od nadmiaru nierozpuszczonego trójtlenku antymonu, a osad przemywa niewielką ilością gorącej wody. Otrzymany przesącz zagęszcza się w parownicy porcelanowej tak długo, aż zaczną pojawiać się kryształy emetyku. Roztwór pozostawia się w lodówce do krystalizacji na dobę, po czym sączy się wydzielone kryształy i przemywa je nieco zimną wodą. Ług pokrystaliczny zagęszcza się i zbiera nowe porcje kryształów. Otrzymuje się do $80^0/_0$ emetyku, który suszy się w temp. 40°.

Analiza. Winian antymonylo-potasowy oznacza się jodometrycznie. W tym celu rozpuszcza się 0,5 g preparatu i 0,5 g kwasu winowego w 50 ml wody, dodaje 2 g dwuwęglanu sodowego i miareczkuje 0,1n roztworem jodu wobec skrobi.

1 ml 0,1n roztworu jodu odpowiada 16,695 mg krystalicznego winianu antymonylo-potasowego.

Związek ten powinien rozpuszczać się klarownie w 5 częściach wody i nie powinien ciemnieć po zadaniu kwasem solnym i roztworem chlorku cynawego nawet po upływie godziny (As).

Roztwór wodny tego związku nie powinien dawać reakcji na siarczany, chlorki, żelazo, wapń i szczawiany.

128. Bizmut *(Bismuthum)* Bi

$A = 209{,}00$

Własności. Tworzy srebrzyste, metaliczne kryształy; gęstość 9,80. Topi się w temp. 271°. Wrze w temp. 1470°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie azotowym, gorącym kwasie siarkowym i wodzie królewskiej; słabo rozpuszczą się w gorącym kwasie solnym.

Otrzymywanie (I)

$$2BiO(OH) + 3HOCH_2(CHOH)_4COH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Bi + H_2O + 3HOCH_2(CHOH)_4COOH$$

100 g wodorotlenku bizmutu rozpuszcza się na gorąco w niewielkim nadmiarze $8^0/_0$-owego wodorotlenku sodowego, po czym dodaje się 9 g gliceryny. Roztwór sączy się, dodaje 400 g glikozy i ogrzewa do temp. 100°. Wytrąca się czarny osad bizmutu. Jeżeli próbka przesączu, o odczynie silnie alkalicznym, nie ciemnieje po ogrzaniu z niewielką ilością glikozy, osad odsącza się, a następnie przemywa gorącym $5^0/_0$-owym wodorotlenkiem sodowym, wodą, $5^0/_0$-owym kwasem siarkowym i znów wodą aż do otrzymania przesączu o odczynie obojętnym. Osad suszy się i topi w tyglu porcelanowym. Otrzymuje się czysty bizmut z wydajnością prawie teoretyczną.

Otrzymywanie (II)

Na skalę przemysłową bizmut otrzymuje się głównie z błyszczku bizmutawego Bi_2S_3, który prażony w strumieniu powietrza utlenia się do trójtlenku bizmutu Bi_2O_3. Z tego związku przez stapianie ze sproszkowanym węglem (drzewnym), z dodatkiem węglanu sodowego i wapna palonego (w celu usunięcia z węgla krzemionki i innych zanieczyszczeń), otrzymuje się bizmut metaliczny. Bizmut zawiera zanieczyszczenia metaliczne, a mianowicie: arsen, miedź, tellur, ołów, cynę, srebro, nikiel i żelazo.

Bizmut oczyszcza się przez stopienie i mieszanie w tyglu 100 g surowego bizmutu z 7,5 g azotanu sodowego i 15 g wodorotlenku sodowego. Po ochłodzeniu szlakę, zawierającą związki arsenu i telluru, oddziela się od metalu. Od innych metali bizmut oczyszcza się następująco. Surowy bizmut rozpuszcza się w kwasie azotowym i odsącza roztwór od osadu (zawierającego cynę, selen i antymon). Z roztworu wytrąca się wodorotlenek bizmutu za pomocą amoniaku, a następnie rozpuszcza się go w roztworze wodorotlenku sodowego z dodatkiem gliceryny utrzymującej w roztworze niektóre zanieczyszczenia (nikiel, żelazo). Do roztworu dodaje się glikozy technicznej i lekko go podgrzewa, a po upływie 24 godz odsącza się osad zawierający miedź i srebro. Przez gotowanie przesączu wytrącamy w nim bizmut, który po odsączeniu i przemyciu stapiamy z niewielką ilością cyjanku potasowego hamującego utlenianie bizmutu na powietrzu.

Otrzymywanie (III)

Czysty bizmut otrzymuje się również przez elektrolizę słabym prądem roztworu wodnego azotanu bizmutu ze szczawianem amonowym.

Bizmut w postaci proszku otrzymuje się przez wylanie stopionego bizmutu na płaski talerz. Po ochłodzeniu otrzymaną folię proszkuje się w moździerzu.

Stopy bizmutu

Metal Wooda, o temp. topn. 65,5°, otrzymuje się przez stopienie w tyglu 2080 g bizmutu, 1036 g ołowiu, 450 g kadmu i 594 g cyny.

Metal Rosego, o temp. topn. 92°, otrzymuje się przez stopienie 500 g bizmutu, 300 g ołowiu i 200 g cyny.

129. Trójtlenek bizmutu *(Bismuthum trioxydatum)* Bi_2O_3

$M = 466{,}00$

Własności. Jest to żółtawy, krystaliczny proszek o gęstości 8,9. Rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków potasowców i mocnych kwasach. Nie rozpuszcza się w wodzie. Topi się w temp. 820°. Istnieją jeszcze dwie

odmiany tego związku, jedna o gęstości 8,2 i temp. topn. 704° oraz druga o gęstości 8,5 i temp. topn. 860°.

Otrzymywanie (I)

$$4Bi(OH)_2NO_3 \longrightarrow 2Bi_2O_3 + 4H_2O + 2N_2O_4 + O_2$$

W tyglu porcelanowym praży się zasadowy azotan bizmutawy do stałej wagi, aż przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu i para wodna. Na dnie tygla pozostaje żółtawy proszek trójtlenku bizmutu. Trójtlenek silnie ogrzany topi się i krzepnie po ochłodzeniu na krystaliczną masę.

Zamiast zasadowego azotanu bizmutawego można prażyć też zasadowy węglan bizmutawy.

Otrzymywanie (II)

$$2Bi(OH)_2NO_3 + 2NaOH \longrightarrow Bi_2O_3 + 2NaNO_3 + 3H_2O$$

Mieszaninę 100 g zasadowego azotanu bizmutawego, 100 g roztworu wodorotlenku sodowego nie zawierającego chlorków (o gęstości 1,34) i 600 ml wody gotuje się dotąd, aż otrzymany biały osad zmieni barwę na żółtą (Bi_2O_3). Osad przemywa się przez dekantację, wygotowuje kilka razy z wodą i ponownie przemywa wodą dopóty, dopóki przesącz daje reakcję na azotany (niebieskie zabarwienie z dwufenyloaminą i stężonym kwasem siarkowym).

Otrzymywanie (III)

$$2Bi + 3NaNO_3 \longrightarrow Bi_2O_3 + 3NaNO_2$$

W misce niklowej ogrzewa się sproszkowaną mieszaninę 100 g bizmutu i 120 g azotanu sodowego do czerwonego żaru. Po ostudzeniu stop gotuje się z 250 ml wody. Otrzymany osad odsącza się i przemywa gorącą wodą tak długo, aż przesącz nie zawiera azotynów. Przy dłuższym prażeniu wystarcza 50 g azotanu sodowego.

Analiza. Trójtlenek bizmutu analizuje się tak, jak zasadowy węglan bizmutawy.

130. Uwodniony tlenek bizmutu *(Bismuthum oxydatum hydricum)* BiOOH

$M = 242{,}00$

Własności. Jest to biały proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasach oraz wodnych roztworach wodorotlenków potasowców po dodaniu gliceryny. Ogrzany żółknie i przechodzi w trójtlenek bizmutu.

Otrzymywanie

$$Bi(NO_3)_3 + 3NH_4OH \longrightarrow BiOOH + 3NH_4NO_3 + H_2O$$

W kolbie rozpuszcza się 100 g krystalicznego azotanu bizmutawego w 100 g 12,5%-owego kwasu azotowego, a następnie, po odsączeniu osadu, roztwór

wlewa się, mieszając powoli, do 600 g 15%-owego wodorotlenku sodowego i 400 g wody. Powstaje biały osad, który osiada na dnie. Roztwór znad osadu zlewa się, a do osadu dodaje 100 g stężonego amoniaku, miesza i odstawia na kilka godzin. Osad przemywa się wodą przez dekantację tak długo, aż próbka osadu przestaje dawać błękitne zabarwienie z roztworem dwufenyloaminy w stężonym kwasie siarkowym. W razie obecności azotanu osad raz jeszcze zadaje się amoniakiem, a następnie przemywa wodą, sączy, ponownie przemywa wodą i suszy w temp. 30—40°.

Analiza. Uwodniony tlenek bizmutu analizuje się tak, jak węglan bizmutu.

131. Pięciotlenek bizmutu *(Bismuthum pentaoxydatum)* Bi_2O_5

$M = 498{,}00$

Własności. Jest to brunatny lub czerwonobrunatny proszek o gęstości 5,10. Przy ogrzaniu do temp. 150° traci atom tlenu a w temp. 357° traci 2 atomy tlenu i przechodzi w trójtlenek bizmutu. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w stężonym roztworze wodorotlenku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$Bi_2O_3 + 4KOH + 2Cl_2 \longrightarrow 2HBiO_3 + 4KCl + H_2O$$

$$2HBiO_3 \longrightarrow Bi_2O_5 + H_2O$$

100 g trójtlenku bizmutu zawiesza się w roztworze 500 g wodorotlenku potasowego i 500 g wody. Zawiesinę ogrzewa się do wrzenia i doprowadza do niej chlor tak, aż powstanie jednolity osad o zabarwieniu czerwonobrunatnym.

Powstały osad odsącza się, a następnie przemywa gorącą oraz zimną wodą dopóty, dopóki przesącz daje reakcję na chlorki. Osad gotuje się ze stężonym kwasem azotowym przez kilka minut, aby usunąć trójtlenek bizmutu, odsącza przez lejek ze szkła porowatego, przemywa stężonym kwasem azotowym, a następnie kwasem stopniowo coraz słabszym tak długo, aż przesącz nie zawiera bizmutu (brak białego zmętnienia z amoniakiem) i na koniec przemywa się gorącą wodą.

Otrzymany produkt będący kwasem bizmutowym $HBiO_3$ suszy się najpierw w temp. 100°, a następnie w temp. 120°. W tej temperaturze kwas bizmutowy traci wodę i przechodzi w pięciotlenek bizmutu. Oba te związki nigdy nie są czyste i zawsze zawierają czterotlenek bizmutu.

Analiza. Pięciotlenek bizmutu i kwas bizmutowy oznacza się jodometrycznie. W tym celu 1 g substancji umieszcza się w kolbce ze szklanym korkiem, po czym dodaje się 30 ml kwasu solnego o gęstości 1,124 i 3 g jodku potasowego. Kolbkę zamyka się korkiem, miesza i pozo-

stawia, wstrząsając zawartość od czasu do czasu, na godzinę w ciemnym miejscu. Roztwór dopełnia się do objętości 100 ml wodą destylowaną i miesza, po czym bierze się 50 ml tego roztworu i dodaje mały nadmiar 0,1n tiosiarczanu sodowego w celu odbarwienia. Nadmiar tiosiarczanu miareczkuje się 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 0,8 mg czynnego tlenu i 12,45 mg Bi_2O_5.

132. Trójchlorek bizmutu *(Bismuthum trichloratum)* $BiCl_3$

[Chlorek bizmutawy (*Bismuthum chloratum*)]

$M = 315{,}37$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne, rozpływające się kryształy; gęstość 4,75. Topi się w temp. 230—232°. Wrze w temp. 447°. Rozpuszcza się w eterze, acetonie i etanolu. Pod działaniem wody następuje rozkład.

Otrzymywanie (I)

$$2Bi + 3Cl_2 \longrightarrow 2BiCl_3$$

W retorcie (z tubusem) ze szkła trudno topliwego lub porcelany umieszcza się 50—100 g sproszkowanego, suchego bizmutu. Koniec szyjki retorty zaopatruje się w odbieralnik (kolba destylacyjna), a tubus zamyka korkiem azbestowym uszczelnionym szkłem wodnym. Przez korek przechodzi rurka doprowadzająca strumień gazów nad powierzchnię bizmutu. Retortę napełnia się najpierw czystym suchym azotem, a następnie podgrzewa silnie na łaźni piaskowej i stopniowo wpuszcza suchy chlor. Chlor reaguje z bizmutem, przy czym tworzy się trójchlorek bizmutu sublimujący do szyjki retorty i do odbieralnika (odbieralnik zamyka się rurką z chlorkiem wapnia dla ochrony od wilgoci). Trójchlorek bizmutu gromadzący się w szyjce retorty przepędza się do odbieralnika przez ostrożne ogrzewanie szyjki palnikiem gazowym. Gdy przestaje sublimować trójchlorek bizmutu, zamyka się dopływ chloru, retortę silnie ogrzewa, a następnie przepuszcza przez nią dość silny strumień suchego azotu, po czym aparat chłodzi się w strumieniu azotu.

Trójchlorek bizmutu usuwa się z odbieralnika przez ogrzewanie. Preparat przechowuje się w szczelnym słoiku ze szklanym korkiem. Wydajność prawie teoretyczna.

Otrzymywanie (II)

$$Bi_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2BiCl_3 + 3H_2O$$

W kolbie umieszcza się 100 g trójtlenku bizmutu (lub uwodnionego tlenku bizmutu) i zadaje 130—150 ml stężonego kwasu solnego o gęstości 1,19, lekko podgrzewając mieszaninę aż do całkowitego rozpuszczenia się trójtlenku*.

* Gdyby mimo podgrzewania, na dnie kolby pozostała część osadu, odsącza się ją przez lejek ze szkła porowatego.

Następnie roztwór odparowuje się do pojawienia się pierwszych kryształów $BiCl_3$ i chłodzi lodem. Wytworzone kryształy odsącza się przez lejek z płytką porowatą, przemywa kwasem solnym i suszy w eksykatorze próżniowym nad wapnem palonym. Ług pokrystaliczny odparowuje się, pozostawia do krystalizacji i otrzymuje dalsze porcje kryształów.

Suchy trójchlorek bizmutu można przedestylować z małej retorty z odbieralnikiem w strumieniu suchego dwutlenku węgla. Przedgon zawierający nieco wilgoci usuwa się.

Do otrzymywania trójchlorku bizmutu zamiast tlenków bizmutawych używa się również zasadowego węglanu bizmutawego, a nawet zasadowego azotanu bizmutawego. Do roztworu dodaje się wówczas kwasu solnego i odparowuje tak długo, aż roztwór przestanie dawać reakcję na azotany.

Trójchlorek bizmutu otrzymuje się również przez rozpuszczenie sproszkowanego bizmutu na gorąco w wodzie królewskiej.

133. Tlenochlorek bizmutu *(Bismuthum oxychloratum)* BiOCl

$M = 260{,}46$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 7,72. Jest związkiem trudno topliwym. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie

$$BiCl_3 + H_2O \longrightarrow BiOCl + 2HCl$$

Wodny roztwór chlorku bizmutawego (z dodatkiem takiej ilości kwasu solnego, która powoduje rozpuszczanie chlorku w wodzie) stopniowo wkrapla się do nadmiaru wody destylowanej. Tworzy się biały osad, który przemywa się wodą przez dekantację, odsącza, ponownie przemywa wodą i suszy w temp. 45°. Roztwór nad osadem nie powinien dawać zmętnienia po zalkalizowaniu amoniakiem.

Zamiast roztworu chlorku bizmutawego można użyć roztworu azotanu bizmutawego, który wkrapla się wówczas do kilkuprocentowego roztworu chlorku sodowego lub chlorku amonowego. Osad z roztworem odstawia się na dobę i postępuje dalej tak, jak podano wyżej.

Analiza. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w kwasie solnym, rozcieńcza wodą i dodaje roztworu węglanu amonowego. Strąca się osad, który odsącza się, przemywa wodą i suszy, a następnie praży, rozpuszcza w kwasie azotowym, odparowuje i ponownie praży. Powstały trójtlenek bizmutu waży się. Ciężar osadu pomnożony przez 0,897 daje nam ciężar bizmutu; stąd oblicza się ciężar tlenochlorku bizmutu.

Uwaga. Tlenochlorek bizmutu wstrząsany z wodą powinien dawać przesącz nie pozostawiający suchej pozostałości i nie powinien zawierać azotanów, siarczanów, amoniaku i arsenu.

134. Trójjodek bizmutu *(Bismuthum trijodatum)* BiJ_3

[Jodek bizmutawy (*Bismuthum jodatum*)]

$M = 589{,}76$

Własności. Tworzy szare metaliczne kryształy lub ciemnobrunatny proszek (strącony) o gęstości 5,7. Topi się w temp. 439°. Rozkłada się w temp. 500°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w etanolu (3,5%), kwasie solnym, kwasie jodowodorowym i roztworach jodków potasowców.

Otrzymywanie

$$Bi + 3J \longrightarrow BiJ_3$$

40 g jodu i 90 g sproszkowanego suchego bizmutu rozciera się w moździerzu i szybko wsypuje do retorty z odbieralnikiem. Tubus retorty zamyka się korkiem azbestowym z osadzoną w nim rurką szklaną doprowadzającą dwutlenek węgla, po czym retortę podgrzewa się w strumieniu suchego dwutlenku węgla. Początkowo sublimuje nieco jodu, a następnie trójjodek bizmutu.

Po skończonej sublimacji zbiera się kryształy z odbieralnika i szyjki retorty, przemywa je suchym benzenem, suszy i przechowuje w szklanym słoiku ze szklanym korkiem.

135. Jodek bizmutawo-potasowy *(Bismuthum-Kalium jodatum)* K_3BiJ_6

$M = 1087{,}81$

Własności. Jest to czerwony proszek. Rozpuszcza się w wodzie z wytworzeniem zmętnienia, a bez wytworzenia zmętnienia — po dodaniu niewielkiej ilości kwasu solnego.

Otrzymywanie

$$3KJ + BiJ_3 \longrightarrow K_3BiJ_6$$

5,9 g trójjodku bizmutu (sproszkowanego) i 5,0 g sproszkowanego jodku potasowego wstrząsa się dodając suchego octanu etylowego. Gdy większość proszku rozpuści się, mieszaninę wstrząsa się w butelce na trzęsawce przez 3 godz, po czym sączy, a przesącz odparowuje w próżni w niskiej temperaturze (26°) do pojawienia się pierwszych kryształów K_3BiJ_6.

Analiza. 1 g preparatu odparowuje się ze stężonym kwasem azotowym tak długo, aż przestaną wydzielać się pary jodu. Pozostałość rozpuszcza się w kwasie azotowym i wodzie, gotuje i zadaje fosforanem dwuamonowym. Strącony osad po ochłodzeniu odsącza się, przemywa 2%-owym kwasem azotowym i praży do stałej wagi. Ciężar pozostałości pomnożony przez 0,6875 daje nam ciężar bizmutu (w preparacie minimum 19%).

136. Odczynnik Dragendorffa

(Odczynnik używany do wytrącania alkaloidów)

Rozpuszcza się 80 g azotanu bizmutawego w 200 g kwasu azotowego o gęstości 1,18 i zalewa roztworem 272 g jodku potasowego w 300 ml wody destylowanej. Płyn odstawia się na przeciąg kilkunastu godzin, po czym odsącza się kryształy azotanu potasowego. Przesącz jest odczynnikiem Dragendorffa.

137. Jodek bizmutawo-chininowy *(Bismuthum chinino-jodatum)*

Własności. Jest to czerwony proszek nierozpuszczalny w wodzie.

Otrzymywanie

Rozpuszcza się 12,5 g zasadowego węglanu bizmutawego w 29,3 g 33,6%-owego kwasu solnego i 125 ml wody. Roztwór miesza się, dodaje 62,5 g jodku potasowego tak długo, aż pojawi się pomarańczowe zabarwienie, a następnie sączy. Przesącz dopełnia się do objętości 250 ml wodą. Osobno przygotowuje się roztwór 11,05 g chlorowodorku chininy w 14,7 g kwasu solnego (33,6%), dodając wody destylowanej do objętości 250 ml. Oba roztwory wlewa się powoli do energicznie mieszanego roztworu 175 g stężonego kwasu solnego w 4500 ml wody. Powstaje pomarańczowoczerwony osad, który odsącza się po 2 godz, przemywa czterokrotnie wodą destylowaną (po 1000 ml), a następnie suszy w temp. 40°. Wydajność 42 g.

Przesącze zawierają około 30 g jodku potasowego, z którego można zregenerować jod.

138. Tlenojodek bizmutu *(Bismuthum oxyjodatum)* BiOJ

$M = 351{,}92$

Własności. Tworzy czerwone kryształy o gęstości 7,92. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Otrzymywanie

$$Bi(NO_3)_3 + KJ + H_2O + 2CH_3CO_2Na \longrightarrow$$
$$\longrightarrow BiOJ + KNO_3 + 2NaNO_3 + 2CH_3CO_2H$$

Przesączony roztwór 83 g azotanu bizmutawego, 90 g kwasu octowego i 60 ml wody dodaje się stopniowo, silnie mieszając, do przesączonego i podgrzanego do temp. 80° roztworu 70 g octanu sodowego, 30 g jodku potaso-

wego i 500 ml wody. Wytrąca się czerwonobrunatny osad, który przemywa się przez dekantację, a następnie odsącza i suszy w temp. 40°. Wydajność 54—60 g.

Analiza. Zawartość bizmutu oznacza się następująco. Preparat praży się w tyglu porcelanowym do otrzymania popiołu. Popiół rozpuszcza się w kwasie azotowym, po czym roztwór odparowuje się, a otrzymany osad praży do stałej wagi. Z ciężaru powstałego trójtlenku bizmutu oblicza się zawartość procentową bizmutu w preparacie, która powinna wynosić 59,2—60,2%. Popiół nie powinien zawierać śladów arsenu. Roztwór otrzymany po wytrząsaniu preparatu z wodą nie powinien mętnieć po dodaniu azotanu srebrowego.

139. Azotan bizmutawy *(Bismuthum nitricum)* $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

$M = 485{,}10$

Własności. Tworzy bezbarwne, nieco higroskopijne kryształy; gęstość 2,83. Rozkłada się częściowo już w temp. 30°, a w temp. 80° straci całą wodę krystalizacyjną. Rozpuszcza się w kwasie azotowym, wodorotlenkach potasowców oraz w acetonie (42%). Azotan bizmutawy tworzy również drugą odmianę krystaliczną o gęstości 2,76, zawierającą 6 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Azotan bizmutawy tworzy z wodą nierozpuszczalny zasadowy azotan bizmutawy.

Otrzymywanie

$$Bi + 4HNO_3 \longrightarrow Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + NO$$

Do 2600 g kwasu azotowego o gęstości 1,3, ogrzanego w kolbie do temp. 90°, dodaje się porcjami 800 g granulowanego bizmutu. Wydzielają się przy tym brunatne tlenki azotu. Po upływie 1—2 dni roztwór odsącza się od zanieczyszczeń przez lejek z płytką ze szkła porowatego, przemywając osad niewielką ilością kwasu azotowego. Otrzymany roztwór odparowuje się na łaźni wodnej dotąd, aż ochłodzona próbka roztworu zacznie krzepnąć na krystaliczną masę. Roztwór pozostawia się do krystalizacji na przeciąg kilkunastu godzin. Wydzielone kryształy odsącza się przez lejek z płytką ze szkła porowatego i przemywa mieszaniną 160 ml kwasu azotowego z 560 ml wody. Kryształy suszy się w eksykatorze nad wapnem palonym. Wydajność ok. 1200 g.

Analiza. Azotan bizmutawy prażony w tyglu porcelanowym do stałej wagi przechodzi w trójtlenek bizmutu. Z ciężaru trójtlenku oblicza się ilość bizmutu w preparacie.

Azotan bizmutu nie powinien zawierać ołowiu (zmętnienie z Na_2SO_4), miedzi (niebieskie zabarwienie z NH_4OH), srebra (zmętnienie z HCl), siarczanów (zmętnienie z $BaCl_2$), żelaza (różowe zabarwienie z KCNS), arsenu (ściemnienie po dodaniu $SnCl_2$) i cynku (zmętnienie z $K_4Fe(CN)_6$). Po wytrąceniu siarkowodorem przesącz odparowany i wyprażony powinien dawać nie więcej niż 1% pozostałości.

140. Zasadowy azotan bizmutawy *(Bismuthum subnitricum)* $Bi(OH)_2NO_3$

$M = 305{,}02$

Własności. Tworzy bezbarwne, drobne kryształy lub biały proszek o gęstości 4,928. Rozkłada się w temp. 260°. Rozpuszcza się w kwasie azotowym. Nie rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O \longrightarrow Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$$

W moździerzu rozciera się na papkę 100 g azotanu bizmutawego z 400 g wody i mieszaninę tę stopniowo dodaje do 2100 ml wrzącej wody, silnie przy tym mieszając. Po wytrąceniu się osadu znajdujący się nad nim płyn zlewa się ostrożnie za pomocą lewarka, osad przenosi na sączek (można również sączyć przez worek lniany), przemywa 200—500 ml zimnej wody i suszy w temp. 30°.

Zamiast 100 g azotanu bizmutawego używa się również roztworu, który przygotowuje się w sposób następujący. Rozpuszcza się 43 g bizmutu w 260 g 25%-owego kwasu azotowego, a następnie odparowuje roztwór do objętości 100 ml i sączy. Można też użyć roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie 47 g tlenku bizmutu w 200 g 25%-owego kwasu azotowego. Roztwór ten po przesączeniu odparowuje się do objętości 100 ml. Wydajność ok. 60 g.

Analiza. Zasadowy azotan bizmutawy wyprażony w tyglu do stałej wagi daje trójtlenek bizmutu. Z ciężaru tego związku oblicza się zawartość bizmutu w preparacie.

Preparat używany do celów analitycznych powinien zawierać nie więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie azotowym, 79—82% pozostałości po wyprażeniu, 5 mg% chlorków, 50 mg% siarczanów (SO_4), 2 mg% węglanów (CO_2), 5 mg% miedzi, 5 mg% ołowiu, 0,5 mg% arsenu, 3 mg% amonu oraz do 0,5% pozostałości po wyprażeniu przesączu po wytrąceniu bizmutu siarkowodorem.

141. Zasadowy węglan bizmutawy *(Bismuthum subcarbonicum)* $(BiO)_2CO_3 \cdot H_2O$

$M = 528{,}02$

Własności. Jest to biały proszek o gęstości 6,86. Nie rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszcza się w wodnych roztworach wodorotlenków potasowców i kwasach. Rozkłada się po ogrzaniu.

Otrzymywanie

$$2Bi(NO_3)_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (BiO)_2CO_3 + 6NH_4NO_3 + 2CO_2$$

40 g granulowanego bizmutu rozpuszcza się w temp. 80° w 140—150 g kwasu azotowego o gęstości 1,3. Po rozpuszczeniu roztwór ogrzewa się przez

½ godz na łaźni wodnej, a następnie sączy i dodaje do niego wody w takiej ilości, aby powstało lekkie białe zmętnienie, które usuwa się dodając kilka kropli kwasu azotowego. Klarowną ciecz (w razie potrzeby przesączyć) wlewa się powoli, mieszając, do przesączonego roztworu 120 g węglanu amonowego w 800 ml wody. Otrzymany roztwór powinien być silnie alkaliczny, w przeciwnym wypadku należy dodać węglanu amonowego. Powstały biały osad przemywa się wodą przez dekantację, odsącza przez płótno i ponownie przemywa wodą dopóty, dopóki przesącz zawiera amon.

Osad odsącza się na lejku Büchnera, wyciska i suszy w temp. 30—40°, a następnie proszkuje i przesiewa. Wydajność 43—48 g.

Analiza. Praży się próbkę (ok. 1 g) zasadowego węglanu bizmutawego do stałej wagi w tyglu porcelanowym. Z ciężaru powstałego trójtlenku bizmutu oblicza się zawartość bizmutu w preparacie.

Zasadowy węglan bizmutawy po rozpuszczeniu w kwasie azotowym bada się na zawartość zanieczyszczeń. Nie powinien on zawierać: siarczanów (zmętnienie z $BaCl_2$), chlorków (zmętnienie z $AgNO_3$), miedzi (niebieskie zabarwienie z amoniakiem), żelaza (różowe zabarwienie z KCNS), azotanów (ogrzany z KOH i stopem Dewarda nie powinien wydzielać NH_3), amoniaku (ogrzany z KOH nie powinien wydzielać NH_3) i ołowiu (zmętnienie z H_2SO_4). Popiół po wyprażeniu preparatu nie powinien zawierać arsenu (ściemnienie z $SnCl_2$ i HCl). Roztwór preparatu w kwasie solnym wytrącamy siarczkiem amonowym. Powstały osad sączy się i przemywa. Przesącze odparowuje się i praży z kwasem siarkowym. Powinno pozostawać najwyżej do 1% popiołu.

142. Zasadowy salicylan bizmutawy *(Bismuthum subsalicylicum)*

$o\text{-}HOC_6H_4COOBiO$

$M = 361$

Własności. Jest to biały, bezpostaciowy proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; rozkłada się przy ogrzaniu.

Otrzymywanie

$$o\text{-}HOC_6H_4COOH + BiOOH \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4COOBiO + H_2O$$

100 g azotanu bizmutawego rozpuszcza się w 240 g 30%-owego kwasu octowego (lub rozpuszcza się 43 g bizmutu w 250 g kwasu azotowego, sączy, odparowuje przesącz do ciężaru 120 g i rozpuszcza się go w 200 g 30%-owego kwasu octowego). Otrzymany roztwór rozcieńcza się wodą do pojawienia się zmętnienia, a następnie wlewa, mieszając, do roztworu 340 g wodnego stężonego amoniaku w 1300 ml wody. Powstaje biały osad. Roztwór pozostawia się na noc, a następnie zlewa go znad osadu, po czym osad wytrząsa się z 50 g stężonego amoniaku. Do osadu dodaje się 3 l wody, wytrząsa i po wytrąceniu osadu zlewa wodę znad osadu. To przemywanie przez dekantację (po 3 l wody za każdym razem) przeprowadza się jeszcze trzykrotnie. Osad uwodnionego

tlenku bizmutu nie powinien dawać reakcji na azotany (z dwufenyloaminą i kwasem siarkowym).

Osad zawiesza się w 1200 g wody oraz dodaje 29 g kwasu salicylowego. Płyn ogrzewa się, mieszając, na łaźni wodnej aż osad stanie się krystaliczny. Trwa to około godziny. Ciecz ochładza się do temp. 50°, sączy i przemywa wodą do reakcji obojętnej przesączu. Osad suszy się w temp. 70° i proszkuje.

Analiza. Praży się próbkę salicylanu bizmutawego do stałej wagi. Z ciężaru powstałego trójtlenku bizmutu oblicza się zawartość bizmutu w preparacie.

Preparat nie powinien zawierać kwasu salicylowego (woda po wytrząsaniu nie powinna być kwaśna). Wytrząsany z kwasem azotowym i eterem powinien rozpuszczać się bez osadu. Roztwór w kwasie azotowym nie powinien zawierać siarczanów, chlorków, ołowiu, wapnia, miedzi, srebra, cynku (zmętnienie z żelazocyjankiem potasu), arsenu i azotanów. Po usunięciu bizmutu siarkowodorem pozostałość prażona z kwasem siarkowym powinna wynosić nie więcej jak 1%.

143. Zasadowy galusan bizmutawy *(Bismuthum subgallicum)*

$$(HO)_3C_6H_2COOBi(OH)_2$$

$$M = 412{,}06$$

Własności. Jest to jasnożółty, bezpostaciowy proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; rozpuszcza się w mocnych kwasach i zasadach. Silnie ogrzany rozkłada się.

Otrzymywanie

$$(HO)_3C_6H_2COOH + Bi(O_2CCH_3)_3 + 2H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (HO)_3C_6H_2CO_2Bi(OH)_2 + 3CH_3CO_2H + H_2O$$

100 g bizmutu rozpuszcza się w 600 g 25%-owego kwasu azotowego. Roztwór sączy się i odparowuje do 300 g. Po ochłodzeniu dodaje się 1000 g 30%-owego kwasu octowego i 600 ml wody. Powstały roztwór ogrzewa się do temp. 30—40° i dodaje do niego, mieszając, przesączony i ogrzany do temp. 60—70° roztwór 92 g kwasu galusowego w 1000 ml wody. Powstaje żółty osad, który odsącza się przez płótno na lejku Büchnera i przemywa wodą podgrzaną do temp. 40—50° dopóty, dopóki obojętny przesącz daje reakcję na kwas galusowy (ściemnienie z $FeCl_3$). Osad suszy się na powietrzu, a następnie w temp. 30—50°. Wydajność około 200 g.

Do otrzymania zasadowego galusanu bizmutawego używa się również, zamiast bizmutu, azotanu bizmutawego. Rozpuszcza się 240 g azotanu bizmutawego w 60 g 25%-owego kwasu azotowego i 1000 g 30%-owego kwasu octowego i postępuje dalej tak, jak podano wyżej.

Analiza. Praży się próbkę zasadowego galusanu bizmutawego w tyglu porcelanowym; powstaje przy tym bizmut. Prażenie należy prowadzić powoli i ostrożnie, ponieważ bizmut spala się na powietrzu do trójtlenku bizmutu. Pozostałość po prażeniu zwilża się stężonym kwasem azotowym i ponownie praży (do stałej wagi). Z wagi pozostałości — trójtlenku bizmutu — oblicza się zawartość bizmutu w preparacie.

Popiół po wyprażeniu rozpuszcza się w kwasie azotowym i wodzie i bada na zawartość: siarczanów, chlorków ołowiu i wapnia, żelaza, miedzi, srebra, cynku, amoniaku, azotanów i arsenu, których nie powinien zawierać. Preparat powinien się rozpuszczać w roztworze wodorotlenku sodowego i, wytrząsany z etanolem, nie powinien dawać suchej pozostałości rozpuszczalnej w etanolu (kwas galusowy). Po wytrąceniu bizmutu siarczkiem amonowym przesącz wyprażony z kwasem siarkowym powinien pozostawiać najwyżej 0,2% popiołu.

144. Bor *(Borium)*

$A = 10{,}82$

Własności. Bor istnieje w postaci krystalicznej i bezpostaciowej. Odmiana krystaliczna, o gęstości 2,3, ma zabarwienie czarne o połysku metalicznym. Bor bezpostaciowy jest to brunatny proszek o gęstości 1,73, zapalający się w powietrzu po ogrzaniu do temp. 700°. Bor topi się w temp. 2300° i wrze w temp. 2550°. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; rozpuszcza się w kwasie azotowym i siarkowym.

Otrzymywanie (I)

$$B_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2B + Al_2O_3$$

Przyrządza się mieszaninę o składzie: 20 g sproszkowanego, bezwodnego trójtlenku boru, 30 g suchej sproszkowanej siarki i 40 g suchych opiłków aluminiowych i napełnia się nią do połowy tygiel szamotowy, który ustawia się w misce żelaznej wypełnionej piaskiem. Do tygla wsypuje się niewielką ilość zapłonu składającego się z 1 cz. opiłków glinowych zmieszanych z 5 cz. sproszkowanego nadtlenku baru. Do zapłonu wkłada się jeden koniec taśmy magnezowej, a drugi — zapala. Od taśmy zapala się zapłon, a następnie mieszanina w tyglu. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja, podczas której tygiel i jego zawartość rozżarzają się do białości.

Po ostudzeniu tygiel rozbija się, usuwa jego szczerby, a zawartość tygla proszkuje i zalewa wodą. Tworzy się szlam tlenku glinowego, a na dnie naczynia osiadają cięższe kawałki zawierające bor. Szlam wraz z wodą zlewa się, a cięższy osad przemywa wodą przez dekantację. Osad ten gotuje się kilkakrotnie z wodą. Tlenek glinu przechodzi do warstwy wodnej (zmętnienie), którą się odrzuca. Pozostałe 12—18 g osadu zalewa się stężonym kwasem solnym. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja; metaliczny glin znajdujący się w osadzie rozpuszcza się. Kwas solny zlewa się znad osadu, a osad zalewa nową porcją kwasu solnego i pozostawia w ciepłym miejscu na tydzień, aby

rozpuścił się możliwie cały glin. Po upływie tego czasu osad składa się z czarnych kryształów krystalicznego boru. Kryształy te wygotowuje się kilkakrotnie kwasem solnym i przemywa przez dekantację wodą. Osad odsącza się, umieszcza w parownicy platynowej, zalewa stężonym kwasem fluorowodorowym i ogrzewa przez kilka godzin, aby rozpuścić związki krzemowe. Otrzymany osad przemywa się wodą, a następnie zalewa kwasem solnym i ogrzewa tak długo, aż z kryształów przestaną wydzielać się banieczki wodoru, po czym sączy, przemywa i suszy.

Stosunek atomów boru do atomów glinu w otrzymanych kryształach wynosi 12 do 1.

Otrzymywanie (II)

$$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 2B + 3MgO$$

W tyglu szamotowym umieszcza się mieszaninę 30 g sproszkowanego, bezwodnego trójtlenku boru i 10—30 g suchych opiłków magnezowych. Tygiel wstawia się do gazowego piecyka szamotowego i silnie ogrzewa. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja, podczas której tygiel rozżarza się do białości. Po ochłodzeniu wyjmuje się stop z tygla, usuwa czarną warstwę zewnętrzną, a wewnętrzną brązową masę rozciera się na proszek i wygotowuje wodą oraz kilkakrotnie — stężonym kwasem solnym. Osad przemywa się wodą, gotuje kilka godzin z 10%-owym alkoholowym wodorotlenkiem potasowym, ponownie przemywa wodą i na parownicy platynowej zalewa 30%-owym kwasem fluorowodorowym, a następnie ogrzewa przez kilka godzin, uzupełniając odparowany kwas. Osad przemywa się wodą i suszy. Składa się on z 94—95% brunatnego bezpostaciowego boru, zawierającego 2—4% magnezu. Zawartość magnezu w proszku można obniżyć przez stapianie go z trójtlenkiem boru. 94—95%-owy bor bezpostaciowy nadaje się dobrze do syntez związków borowych.

145. Trójtlenek boru *(Borium trioxydatum)* B_2O_3

$M = 69{,}64$

Własności. Jest to bezbarwna, szklista, higroskopijna masa o gęstości 1,844 i współczynniku załamania światła 1,464. Topi się w temp. 577°. Rozpuszcza się w wodzie, etanolu i roztworach wodorotlenków potasowców.

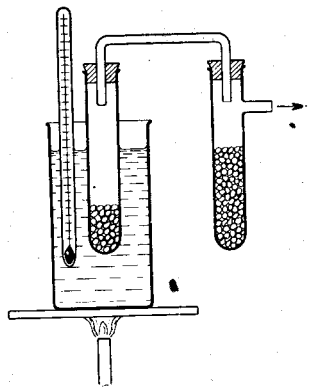
Otrzymywanie

$$2H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

Probówkę z zawartym w niej kwasem borowym (rys. 184) umieszcza się na łaźni metalowej i łączy za pomocą rurki szklanej z drugą probówką, w której znajduje się pięciotlenek fosforu z kawałkami pumeksu. Aparat łączy się

z olejową pompą próżniową i ogrzewa łaźnię do temp. 200°. Suszenie w próżni prowadzi się tak długo, aż kwas borowy utraci teoretyczną ilość wody (strata na wadze), co trwa zwykle kilka godzin przy większych ilościach kwasu. Łaźnię podgrzewać należy powoli, aby wytworzył się porowaty trójtlenek boru. Z 50 g kwasu borowego otrzymuje się przeciętnie 25—26 g B_2O_3.

Szklisty trójtlenek boru otrzymuje się przez prażenie kwasu borowego w tyglu platynowym na dmuchawce do teoretycznej straty na wadze. W tyglu zbiera się stopiony trójtlenek boru. Aby go wyjąć z tygla, należy ciepły jeszcze tygiel ochłodzić wodą. Kwas borowy należy oczyszczać przez kilkakrotną krystalizację. W przyciwnym wypadku otrzymany z kwasu borowego trójtlenek boru będzie miał ciemną barwę.



Rys. 184. Otrzymywanie trójtlenku boru

146. Kwas borowy *(Acidum boricum)* H_3BO_3

$M = 61{,}84$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 1,435. Topi się z rozkładem w temp. 185° i odszczepia 1,5 cząsteczki wody w temp. 300°. Trudno rozpuszcza się w eterze i acetonie. Dobrze rozpuszcza się w etanolu (5,56%), glicerynie (28%) i wodzie (100 ml wody rozpuszcza: w 0° — 1,947 g, w 12° — 2,92 g, w 20° — 3,992 g, w 40° — 6,991 g, w 62° — 10,416 g, w 80° — 16,815 g i w 102° — 29,116 g kwasu borowego).

Otrzymywanie

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

1000 g sproszkowanego boraksu rozpuszcza się w 2000 ml wrzącej wody. Roztwór sączy się, przemywając zlewkę i sączek 300 ml gorącej wody. Do silnie mieszanego przesączu dodaje się stopniowo 150 ml 98%-owego kwasu siarkowego. Roztwór chłodzi się wodą, odsącza wydzielone kryształy kwasu borowego i przemywa je zimną wodą. Kryształy te dla krystalizacji rozpuszcza się na gorąco w 2000 ml wody. Roztwór sączy się na gorąco, przesącz chłodzi i odsącza wykrystalizowany kwas borowy, a następnie przemywa go zimną wodą i suszy w temp. 50—60°. Przez zagęszczenie przesączów otrzymuje się jeszcze 50 g tego kwasu. Wydajność 500 g.

Analiza. Kwas borowy oznacza się alkalimetrycznie. Próbkę 0,25 g rozpuszcza się w 50 ml czystej gliceryny oraz miareczkuje 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny do barwy czerwonej. 1 ml 0,1n wodorotlenku odpowiada 6,184 mg kwasu borowego.

Kwas borowy do analizy powinien: rozpuszczać się bez osadu w alkoholu i dawać najwyżej 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 15 mg% części nielotnych z kwasem fluorowodorowym i 50 mg% części nielotnych z metanolem i kwasem solnym oraz powinien zawierać najwyżej: 0,5 mg% Cl, 2 mg% SO_4, 1 mg% PO_4, 0,8 mg% Pb, 0,2 mg% Fe, 2 mg% Ca, 0,5 mg% Mg i 0,25 mg% As.

147. Trójchlorek boru *(Borium trichloratum)* BCl_3

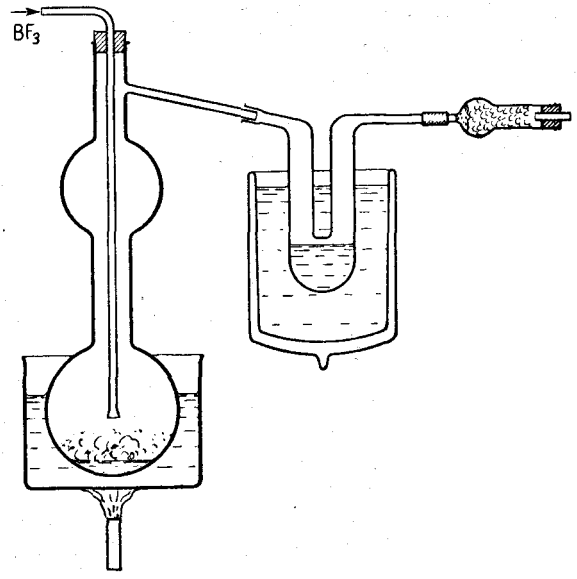
$M = 117{,}19$

Własności. Jest to bezbarwna ciecz, dymiąca na powietrzu, o żrących właściwościach dla tkanek zwierzęcych, o współczynniku załamania światła 1,428 i gęstości 1,434. Wrze w temp. 12,5°. Krzepnie w temp. −107°. Pod działaniem wody i alkoholi rozkłada się.

Otrzymywanie (I)

$$BF_3 + AlCl_3 \longrightarrow BCl_3 + AlF_3$$

Do otrzymywania trójchlorku boru używa się aparatu podanego na rysunku 185. Składa się on z kolbki destylacyjnej z rozszerzeniem w szyjce,



Rys. 185. Otrzymywanie trójchlorku boru

służącym do zatrzymywania sublimującego chlorku glinowego, połączonej z odbieralnikiem do skraplania gazów, chłodzonym roztworem stałego dwutlenku węgla w acetonie. Odbieralnik zamyka się rurką z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu dla ochrony przed wilgocią.

W kolbie umieszcza się 67 g bezwodnego chlorku glinowego, zamyka ją korkiem z rurką szklaną doprowadzającą strumień suchego trójfluorku boru, uprzednio przepuszczonego przez małą płuczkę z kwasem siarkowym.

Przez kolbę przepuszcza się silny strumień trójfluorku boru i (ogółem przepuszcza się 132 g) ogrzewa ją palnikiem. Tworzy się trójchlorek boru, który skrapla się w odbieralniku.

W końcu ogrzewa się całą kolbę dwoma palnikami, również i od góry, aby przereagował cały chlorek glinowy. W odbieralniku otrzymuje się 47 g trójchlorku boru. Związek ten możemy oczyścić przez destylację z kolumną, zbierając go do odbieralnika chłodzonego dwutlenkiem węgla w acetonie.

Otrzymywanie (II)

$$2B + 3Cl_2 \longrightarrow 2BCl_3$$

Kolbkę aparatu używanego w poprzedniej metodzie umieszcza się w łaźni metalowej. Umieszcza się w niej 30 g surowego bezpostaciowego boru, ogrzewa silnie i przepuszcza przez nią strumień suchego chloru, regulując jego dopływ tak, aby większość chloru reagowała z borem. Chlor reaguje z borem dając trójchlorek boru zbierający się w odbieralniku. Chlorowanie prowadzi się tak długo, aż zostanie zużyty cały bor. Trójchlorek boru w odbieralniku zawiera dużo chloru, podgrzewa się go więc ostrożnie do temp. 0—5°; ulatnia się chlor. Resztę chloru usuwa się wytrząsając trójchlorek boru z rtęcią do odbarwienia. Związek ten oczyszcza się przez destylację.

148. Trójbromek boru *(Borium tribromatum)* BBr_3

$M = 250{,}57$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca ciecz, dymiąca na powietrzu, o gęstości 2,65 i współczynniku załamania światła 1,553. Wrze w temp. 90,8°. Krzepnie w temp. —46°. Ciecz ta rozkłada się pod działaniem wody. Rozpuszcza się w alkoholu i czterochlorku węgla.

Otrzymywanie (I)

$$KBF_4 + AlBr_3 \longrightarrow BBr_3 + AlF_3 + KF$$

W kolbie aparatu używanego do wyrobu trójchlorku boru umieszczamy 267 g bromku glinowego (bezwodnego) i 62 g fluoroboranu potasowego i ogrzewamy powoli na łaźni do temp. 160—175°. W odbieralniku zbiera się 37,6 g BBr_3, który oczyszczamy przez destylację. W podobny sposób z 133 g chlorku glinowego można otrzymać 30 g BCl_3. Odbieralnik trzeba chłodzić skroplonym powietrzem.

Otrzymywanie (II)

$$BF_3 + AlBr_3 \longrightarrow BBr_3 + AlF_3$$

W kolbce aparatu (rys. 185) umieszcza się 133,5 g bezwodnego bromku glinowego i ogrzewa go w strumieniu suchego trójfluorku boru, jak podano przy trójchlorku boru. Tworzy się płynna mieszanina trójbromku boru z fluorkiem glinowym, która wrze, gęstnieje i ścina się. Podgrzewa się ją silniej i odpędza z niej resztki preparatu do odbieralnika. Płyn w odbieralniku jest zabarwiony na brunatno przez ślady bromu, które usuwamy wytrząsając go z niewielką ilością rtęci. Trójbromek boru oczyszcza się przez destylację z niewielką kolumną. Wydajność 87,7 g.

149. Trójfluorek boru *(Borium trifluoratum)* BF_3

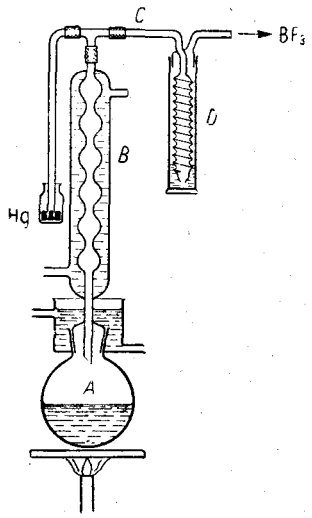
$M = 67{,}82$

Własności. Jest to bezbarwny gaz o ostrej woni. Dymi na powietrzu. Wrze w temp. —101°. Krzepnie w temp. —127°. Rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym i zimnej wodzie (w 100 ml wody — 106 ml). Alkohol i gorąca woda rozkładają go. 1 l gazu waży 2,99 g w temp. 0° pod ciśnieniem 760 mmHg.

Otrzymywanie (I)

$$6NaBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3 + 6NaHSO_4 + 3H_2O$$

Aparat do wyrobu trójfluorku boru (rys. 186) składa się z kolby *A* połączonej szlifem szklanym (uszczelnionym stopem wazeliny i parafiny chłodzonym strumieniem wody) z chłodnicą zwrotną *B* chłodzoną wodą. Z chłodnicy gaz jest odprowadzany rurką *C* (z zaworem bezpieczeństwa z rtęcią Hg) do płuczki *D*, która zawiera mieszaninę stężonego kwasu siarkowego i trójtlenek boru. Gaz z płuczki można doprowadzić do naczyń z rozpuszczalnikami, w których rozpuszcza się (np. eter dwuetylowy, cyjanek fenylu), można go również dopuszczać do odbieralnika do skraplania gazów, chłodzonego skroplonym powietrzem. W odbieralniku tym gaz skrapla się.



Rys. 186. Otrzymywanie trójfluorku boru

W kolbie *A* umieszcza się 300 g fluoroboranu sodowego (lub 287 g fluoroboranu amonowego), 50 g sproszkowanego bezwodnego trójtlenku boru i 300 ml stężonego kwasu siarkowego. Przez potrząsanie kolbą składniki te mieszają

się ze sobą. Następnie kolbę podgrzewa się. Powstaje trójfluorek boru, którym nasyca się rozpuszczalniki lub skrapla się go w odbieralniku w ciekłym powietrzu. Skroplony trójfluorek boru można oczyścić przez przedestylowanie go z jednego zbiornika do drugiego chłodzonego skroplonym powietrzem.

Trójfluorkiem boru można nasycić stężony kwas siarkowy, który intensywnie pochłania go. 100 ml kwasu pochłania 5000 ml BF_3, podobnie też cyjanek fenylu intensywnie pochłania ten gaz. Po podgrzaniu z roztworów tych wydziela się gazowy trójfluorek boru, który można użyć do reakcji. Trójfluorek boru niszczy kauczuk; doprowadzamy go więc tylko do aparatów o szklanych szlifach bądź do aparatów szklanych, których części są postapiane ze sobą. Gaz ten można zbierać w gazometrze wypełnionym rtęcią.

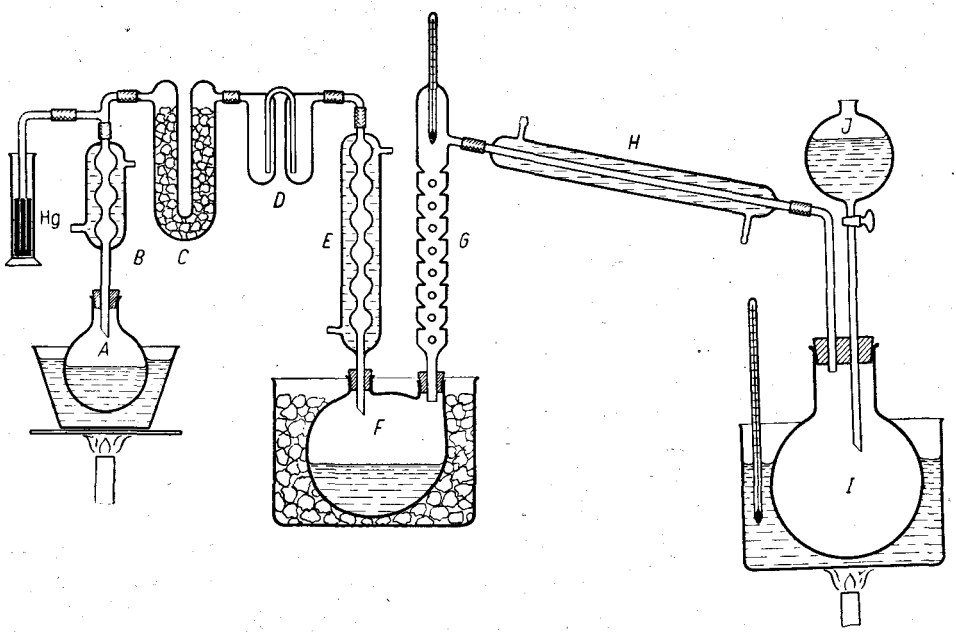
Trójfluorek boru można otrzymać również w podanym aparacie przez ogrzewanie 30 g trójtlenku boru, 60 g sproszkowanego fluorku wapniowego ze 170 ml 96%-owego kwasu siarkowego. Otrzymujemy wówczas 8—10 g tego gazu mniej czystego.

Otrzymać go też można przez ogrzewanie 50 g sproszkowanego trójtlenku boru z 300 g fluoroboranu potasowego i 300 ml stężonego kwasu siarkowego.

Otrzymywanie (II)

Połączenie eteru dwuetylowego z trójfluorkiem boru używane do syntez otrzymać można w aparacie podanym na rysunku 187.

Cały aparat jest wykonany ze szkła. Rurki szklane są w nim



Rys. 187. Otrzymywanie połączenia eterowego trójfluorku boru

postapiane ze sobą. W kolbie *A* umieszcza się 64 g sproszkowanego bezwodnego trójtlenku boru, 128 g fluoroboranu potasowego i 320 ml kwasu siarkowego (60° Bé). Kolba zaopatrzona jest w chłodnicę zwrotną *B* do odprowadzania trójfluorku boru i skraplania pary wodnej. Z chłodnicy gaz odprowadzany jest rurką szklaną, zaopatrzoną w rtęciowy zawór bezpieczeństwa (Hg), do rurki *C* zawierającej watę szklaną nasyconą roztworem trójtlenku boru w stężonym kwasie siarkowym. Gaz przechodzi następnie do pustych płuczek *D* i przez chłodnicę zwrotną *E* do kolby *F* zaopatrzonej w kolumnę G z termometrem. Boczna rurka tej kolumny łączy się z chłodnicą *H*, a ta ostatnia za pośrednictwem zgiętej rurki — z odbieralnikiem *I*. W gumowym korku odbieralnika umocowany jest wkraplacz *J* do wkraplania eteru.

Kolba *I* jest umieszczona na łaźni wodnej ogrzanej do temp. 80°. Do kolby tej powoli wkrapla się 60 ml bezwodnego eteru i równocześnie ogrzewa kolbę *A* na łaźni. Z kolby *A* wydziela się trójfluorek boru, z kolby zaś *I* — pary eteru. Oba te składniki łączą się ze sobą w kolbie *F* chłodzonej lodem i wodą. W kolbie tej skrapla się połączenie eteru z trójfluorkiem boru. Po skończonej reakcji kolbę *I* chłodzimy lodem, a kolbę *F* umieszczamy na łaźni olejowej, podgrzewamy i frakcjonujemy przez kolumnę do odbieralnika *I* związek eteru z trójfluorkiem boru wrzący w temp. 125°. Wydajność 92% w przeliczeniu na eter.

Analiza. Trójfluorek boru rozpuszcza się w zimnej wodzie, przy czym zachodzi reakcja. Z 4 cząsteczek trójfluorku powstaje 1 cząsteczka kwasu borowego i 3 cząsteczki kwasu fluoroborowego. Kwas ten miareczkuje się 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n wodorotlenku sodowego odpowiada 8,783 mg HBF_4, czyli 9,042 mg BF_3.

150. Węgiel *(Carbo)* C

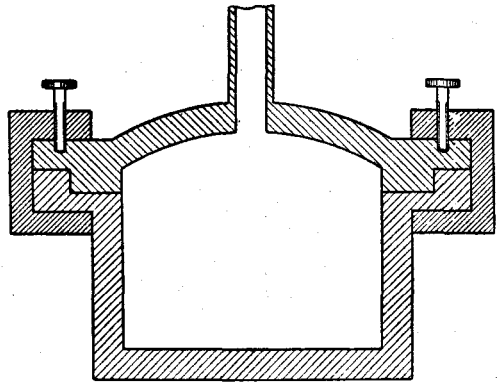
$A = 12{,}00$

Własności. Węgiel występuje w odmianach alotropowych. Węgiel bezpostaciowy jest czarnym proszkiem o gęstości 1,8—2,1, nierozpuszczalnym w znanych rozpuszczalnikach. Grafit (*Graphites*) jest czarną, krystaliczną substancją o gęstości 2,25. Diament stanowi zwykle bezbarwne kryształy o współczynniku załamania światła 2,4173 i gęstości 3,51. Wszystkie odmiany węgla sublimują w temp. 3537° i wrą w temp. 4200° (?). Grafit rozpuszcza się w stopionym żelazie.

Węgiel z cukru (*Carbo Sacchari*)

Cukier ogrzewa się w retorcie żelaznej z nakładaną pokrywą (rys. 188). Cukier topi się i zwęgla. Ogrzewa się go coraz silniej w ograniczonym dopływie

powietrza tak długo, aż ulotnią się z niego smoliste i lotne składniki. W końcu podgrzewa się go do ciemnoczerwonego żaru. Po ochłodzeniu węgiel wyjmuje się i proszkuje. Jest on prawie 100%-owym węglem.



Rys. 188. Retorta do zwęglań

Węgiel drzewny (*Carbo Ligni*)

Handlowy węgiel drzewny, otrzymany przez zwęglenie drewna, rozbijamy na małe kawałki i umieszczamy w retorcie (rys. 188). Retortę ogrzewamy tak długo, aż przestaną wydzielać się pary i produkty smoliste, a następnie ogrzewamy ją silniej do ciemnego żaru przy ograniczonym dostępie powietrza.

Po ochłodzeniu wyjmujemy węgiel, proszkujemy go i przemywamy wodą dopóty, dopóki aż przesącze reagują alkalicznie na lakmus. Wymyty węgiel suszymy.

Analiza. Dobry węgiel drzewny powinien zawierać: 87,5—91% C, 1,3—2,5% H, 4,5—6,6% O, 5—7% wody i 1,3—2% popiołu. Powinien się spalać bez dymu i płomienia. Węgiel ten wytrząsany z dziesięciokrotną ilością spirytusu powinien dawać bezbarwny przesącz nie dający pozostałości po odparowaniu. Powinien on zawierać najwyżej 5% popiołu.

Węgiel aktywny (*Carbo activatus siccus*)

Węgiel brunatny o niskim ciężarze gatunkowym i o zawartości popiołu 4—5% rozdrabniamy do niewielkich kawałków (około 5 mm średnicy) i zalewamy 5%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Węgiel ten odstawiamy na parę dni, aby roztwór wnikał do wnętrza kawałków, po czym odsączamy, suszymy i ogrzewamy w retorcie żelaznej tak długo, aż przestaną wydzielać się gazy i produkty smoliste, a w końcu prażymy do ciemnej czerwoności. Po ostudzeniu wyjmujemy węgiel z retorty i gotujemy go wielokrotnie z wodą dopóty, dopóki wyciągi wodne wykazują odczyn alkaliczny na lakmus. Następnie węgiel zalewany 2n kwasem solnym, odstawiamy, mieszając, na 2 dni i wymywamy gorącą wodą dopóty, dopóki przesącz nie reaguje obojętnie na papierek lakmusowy. Węgiel ten suszymy w strumieniu powietrza i odsiewamy z niego

pył przez sito oraz przesiewamy go przez sita o dużych oczkach, aby otrzymać granulki odpowiedniej wielkości. Otrzymany węgiel ma dużą powierzchnię absorpcyjną i intensywnie chłonie gazy. Możemy go sproszkować i używać do odbarwiania cieczy.

W podobny sposób się wyrabia węgle absorpcyjne z drewna używając różnych soli do ich impregnacji przed zwęglaniem (np. KOH, $ZnCl_2$).

Analiza. Silę absorpcyjną węgla mierzymy wytrząsając przez 5 min 0,1—0,2 g węgla suszonego w temp. 120° z 35 ml 0,15%-owego roztworu błękitu metylenowego. Przesącz powinien być bezbarwny. Węgiel suszony w temp. 120° do stałej wagi nie powinien tracić więcej niż 15% swojego ciężaru; po wyprażeniu powinien zostawiać nie więcej niż 4% popiołu. Wyciąg wodny nie powinien: wykazywać więcej, jak 0,02% Cl, 0,15% SO_4 i nie powinien zawierać azotanów. Wyciąg ten ogrzewany w kwasie solnym nie powinien dawać par czerniących bibułę z octanem ołowiawym (siarczki). Destylat z węgla zakwaszonego kwasem winowym, ogrzany z siarczanem żelazawym i zadany chlorkiem żelazowym, nie powinien dawać niebieskiego zabarwienia (CN). Wyciąg z węgla otrzymany gotowaniem go z pięćdziesięciokrotną objętością 5—10%-owego kwasu solnego i zalkalizowany amoniakiem nie powinien niebieszczeć (Cu), dawać osadów (Fe, Zn), jak również nie powinien dawać zmętnienia ze szczawianem amonowym (Ca). Węgiel nie powinien zawierać więcej niż: 0,1% pozostałości rozpuszczalnej w etanolu, 1% pozostałości rozpuszczalnej na gorąco w 10%-owym kwasie solnym, 1,25 mg% pozostałości rozpuszczalnej w gorącej wodzie. Nie powinien dawać pozostałości po wyciąganiu go gorącym 15%-owym wodorotlenkiem potasowym (bezbarwny płyn).

Węgiel zwierzęcy (*Carbo animalis*)

1000 g krwi zwierzęcej, 125 g czystego węglanu potasowego i 280 g krystalicznego węglanu sodowego mieszamy i odparowujemy do sucha, suszymy, proszkujemy i umieszczamy w retorcie (rys. 188). Mieszaninę ogrzewamy i prażymy do czerwonego żaru tak długo, aż przestaną wydzielać się z niej dymy i smoły. Po ochłodzeniu mieszaninę proszkujemy, wygotowujemy gorącą wodą tak długo, aż wyciąg wodny przestanie niebieszczeć papierek lakmusowy, po czym wygotowujemy z 10%-owym kwasem solnym, a następnie wodą tak długo, aż przestanie ona czerwienić papierek lakmusowy i nie daje zmętnienia z azotanem srebrowym. Węgiel suszymy w temp. 100—120°.

Węgiel ten można też otrzymać z suszonej krwi (mączki z krwi). 300 g mączki z krwi mieszamy z 300 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego oraz zwęglamy jak podano wyżej. Zwęgloną masę wygotowujemy z kilkoma porcjami wody, suszymy, mielemy dokładnie oraz gotujemy z nadmiarem 2n wodorotlenku sodowego przez 4—5 godzin, mieszając mechanicznie. Osad odsączamy i przemywamy gorącą wodą do reakcji obojętnej.

Następnie wygotowujemy go przez sześć godzin, stale mieszając z 2n kwasem solnym. Ponieważ węgiel pochłania kwas solny podczas gotowania, jego stężenie kontrolujemy miareczkowaniem i dopełniamy ciecz do stężenia 2n dodając stężonego kwasu solnego. Osad odsączamy i przemywamy gorącą wodą dopóty, dopóki przesącz daje reakcję na chlorki i żelazo, a następnie

przemywamy gorącą wodą destylowaną i suszymy w temp. 60—70° w strumieniu powietrza. Wydajność 8—10% wagi mączki krwi.

Węgiel ten powinien odpowiadać normom analitycznym węgla absorpcyjnego.

Węgiel kostny oczyszczany (*Carbo Ossium depuratus*)

Odtłuszczamy suche kości czterochlorkiem węgla, a następnie rozdrabniamy i zwęglamy je w żelaznej retorcie, jak podano wyżej. Otrzymaną zwęgloną masę proszkujemy lub rozbijamy na małe granulki, które odsiewamy przez odpowiednie sita od pyłu.

100 g tych granulek zalewamy 300 ml gorącej wody, mieszamy, gotujemy i powoli dodajemy porcjami 100 g 25%-owego kwasu solnego. Po ustaniu wydzielania się dwutlenku węgla, płyn ogrzewamy na łaźni wodnej (mieszając) przez sześć godzin i odstawiamy go na dobę w ciepłym miejscu. Odsączamy próbkę powstałego węgla, gotujemy ją z 6%-owym kwasem solnym, sączymy i alkalizujemy amoniakiem. Przesącz nie powinien mętnieć od amoniaku; jeśliby mętniał — należy węgiel ponownie gotować z 6%-owym kwasem solnym tak długo, aż otrzymamy go bez soli wapniowych. Najlepiej jest po odsączeniu raz jeszcze wygotować otrzymany węgiel przez dwie godziny w 100 ml stężonego kwasu solnego i 200 ml wody. Do otrzymanej mieszaniny dodajemy 500 ml wrzącej wody, sączymy na gorąco i przemywamy wodą gorącą, a w końcu gorącą wodą destylowaną aż przesącz jest obojętny i nie daje zmętnienia z azotanem srebrowym. Osad suszymy w temp. 100°. W postaci granulowanej używamy go do absorpcji gazów lub mielemy go na proszek do odbarwiania płynów.

Węgiel powinien odpowiadać normom analitycznym węgla absorpcyjnego.

Grafit (*Graphites depuratus*)

100 g mielonego szlamowanego grafitu gotujemy godzinę z 2000 ml wody, po czym odstawiamy do osadzenia, przemywamy wodą przez dekantację i zadajemy 20 g stężonego kwasu solnego, 20 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$) i 60 g wody. Mieszaninę odstawiamy w temp. 35—40° w zakorkowanej flaszce i często wstrząsamy. Następnie przemywamy ją wodą przez dekantację tak długo, aż woda stanie się obojętna, oraz suszymy w temp. 100°.

Analiza. Grafit wygotowany z dziesięciokrotną ilością 12,5%-owego kwasu solnego powinien dawać najwyżej 0,4 mg% suchej pozostałości, ekstrahowanej przez ten kwas.

151. Tlenek węgla *(Carboneum oxydatum)* CO

$M = 28{,}0$

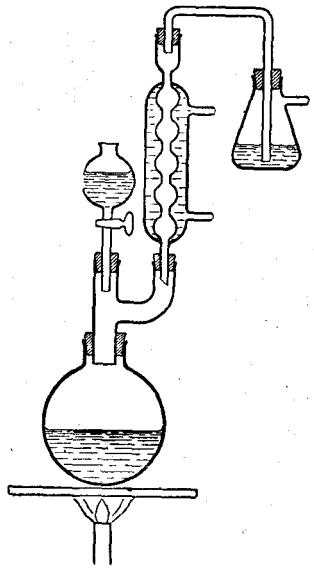
Własności. Jest to bezbarwny, bezwonny, palny, trujący gaz. Skrapla się w temp. —192°. Krzepnie w temp. —207°. 1 ml gazu w warunkach normalnych waży 1,25 mg. 1 ml ciekłego CO waży 0,793 g. W 100 ml wody

w temp. 0° rozpuszcza się 3,5 ml CO, a w temp. 50° — 0,018 ml. Gaz lepiej rozpuszcza się w etanolu, benzenie, acetonie i kwasie octowym. Dobrze rozpuszcza się w roztworach chlorku miedziawego w amoniaku lub w stężonym kwasie solnym (tworzy się wtedy związek CuCl CO).

Otrzymywanie (I)

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

W kolbie (rys. 189) umieszczamy 600 g stężonego kwasu siarkowego i zamykamy ją korkiem, w którym znajduje się wkraplacz i chłodnica zwrotna. Do wkraplacza dodajemy 162 g 85%-owego kwasu mrówkowego. Kolbę ogrzewamy na łaźni w temp. 110—120° i powoli wkraplamy kwas mrówkowy do kwasu siarkowego. Tworzy się tlenek węgla, który poprzez chłodnicę zwrotną przechodzi do płuczki. W chłodnicy ulegają skropleniu: woda i kwas mrówkowy.



Rys. 189. Otrzymywanie tlenku węgla

Gaz przemywamy w płuczce zawierającej 40%-owy wodorotlenek sodowy. Możemy go zbierać w gazometrze nad wodą lub też osuszać przepuszczając przez płuczkę z kwasem siarkowym i wieżę z chlorkiem wapniowym (albo przez rurkę z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu) i używać suchego gazu do reakcji. Otrzymujemy do 70 litrów 97%-owego tlenku węgla. W razie nadmiernego pienienia się kwasu w kolbie dodajemy niewielką ilość parafiny.

Do otrzymywania tlenku węgla zamiast kwasu siarkowego można używać 85%-owego kwasu fosforowego. Wkraplamy wówczas do tego kwasu, ogrzanego do temp. 120°, 80%-owy kwas mrówkowy oddestylowując tworzącą się wodę i zbierając wydzielający się tlenek węgla.

Otrzymywanie (II)

$$HOOCCOOH \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

W kolbie umieszczamy 200 g krystalicznego kwasu szczawiowego i 1000 g stężonego kwasu siarkowego. Kolbę zamykamy korkiem z rurką do odprowadzania gazów, którą łączymy kolejno z dużą płuczką zawierającą 40%-owy wodorotlenek potasowy, wieżą z wapnem sodowym stałym i granulowanym wodorotlenkiem potasowym, a następnie z płuczką zawierającą płyn Fiesera. Gaz możemy osuszyć, jak podano wyżej, kwasem siarkowym i chlorkiem wapniowym.

Kolbę podgrzewamy ostrożnie na siatce tak długo, aż zacznie wydzielać się gaz, po czym palnik odstawiamy. Kiedy wydzielanie gazu zmniejszy się, kolbę ogrzewamy małym płomieniem, aby utrzymać równy strumień gazu.

Wodorotlenek potasowy i wapno sodowane pochłaniają z gazu tego dwutlenek węgla, płyn Fiesera zaś pochłania tlen.

Otrzymywanie (III)

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

W rurze stalowej (stal chromowa z 28% Cr) o długości 1 metra i o przekroju wewnętrznym 2,5 — 3 cm umieszczamy granulowany węgiel drzewny. Rurę umieszczamy w piecu elektrycznym lub gazowym, zamykamy oba jej końce korkami z azbestu uszczelnionego szkłem wodnym, przez które przechodzą rurki ze szkła pyrex do doprowadzania i odprowadzania gazów. Rurę z węglem ogrzewamy do czerwoności i powoli przepuszczamy przez nią strumień suchego dwutlenku węgla z butli stalowej. Z rury uchodzi gaz o zawartości 96—98% CO (zwykle 2—4% azotu), zanieczyszczony dwutlenkiem węgla, który usuwamy płucząc gaz w płuczce z 40%-owym wodorotlenkiem potasowym.

Otrzymywanie (IV)

$$CaCO_3 + Zn \longrightarrow CO + CaO + ZnO$$

W rurze ze szkła trudno topliwego zamkniętej korkiem do odprowadzania gazów lub w rurze żelaznej służącej do otrzymywania tlenu umieszczamy mieszaninę 300 g suchego węglanu wapniowego i 200 g pyłu cynkowego. Rurę ogrzewamy silnie. Wytwarza się tlenek węgla (około 68 litrów), który oczyszczamy, jak podano wyżej.

Otrzymywanie (V)

$$(COO)_2Ca \longrightarrow CO + CaCO_3$$

W rurze ze szkła trudno topliwego lub w rurze żelaznej umieszczamy mieszaninę równych części sproszkowanego wapna palonego i szczawianu wapniowego. Rurę ogrzewamy. Zawartość rury czernieje i wydziela się z niej tlenek węgla zawierający nieco dwutlenku węgla. Gaz ten oczyszczamy płucząc go w 40%-owym roztworze wodorotlenku potasowego.

Otrzymywanie (VI)

$$2K_4Fe(CN)_6 + 24H_2SO_4 + 10H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 12CO + SO_2 + 12NH_4HSO_4 + 8KHSO_4 + Fe_2(SO_4)_3$$

100 g sproszkowanego żelazocyjanku potasowego mieszamy z 900 g stężonego kwasu siarkowego w kolbie zamkniętej korkiem z rurką do odprowa-

dzania gazów. Mieszaninę ogrzewamy tak długo, aż zacznie się pienić. Następnie usuwamy palnik, a gdy szybkość reakcji ulegnie zmniejszeniu, kolbę podgrzewamy małym płomieniem, aby utrzymać równomierny strumień gazu. Z kolby wydziela się tlenek węgla zanieczyszczony dwutlenkiem węgla i dwutlenkiem siarki. Gaz uwalniamy od tych zanieczyszczeń przepuszczając go przez płuczkę z 40%-owym wodorotlenkiem potasowym lub mlekiem wapiennym.

Analiza. Tlenek węgla oznaczamy gazometrycznie absorbując go amoniakalnym roztworem chlorku miedziawego (20 g Cu_2Cl_2 w 80 ml 30%-owego NH_4Cl zadajemy 30 ml stężonego wodnego NH_3; 100 ml tego płynu pochłania 1600 ml CO). Małe ilości tlenku węgla w gazie oznaczamy przepuszczając go przez U-rurkę o szlifach szklanych, napełnioną pięciotlenkiem jodu i ogrzewaną na łaźni olejowej w temp. 150°. U-rurka połączona jest z płuczką zawierającą odmierzoną objętość 0,01n roztworu tiosiarczanu sodowego (lub 0,1n przy większej ilości). Płuczka wychwytuje tworzący się w U-rurce jod. Po skończonej analizie nadmiar tiosiarczanu miareczkujemy 0,01n roztworem jodu. 1 ml zużytego 0,01n tiosiarczanu odpowiada 0,7 mg CO lub 0,56 ml CO w temp. 0° (760 mmHg).

Jakościowo tlenek węgla wykrywamy przepuszczając go przez roztwór chlorku palładawego ($PdCl_2$ otrzymujemy przez rozpuszczenie 0,2 g Pd w roztworze: w 10 ml 1n HCl, 2 g KBr i 2,5 g $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ i dopełnienie wodą do objętości 150 ml), z którego wytrąca czarny osad palladu.

152. Dwutlenek węgla *(Carboneum bioxydatum; Acidum carbonicum)* CO_2

$M = 44{,}0$

Własności. Jest to bezbarwny, bezwonny, niepalny gaz o kwaskowatym smaku. Rozpuszcza się w wodzie, alkoholach, acetonie i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych. 1 ml gazu waży 1,977 mg w warunkach normalnych. 1 ml ciekłego CO_2 w temp. —37° waży 1,101 g; w temp. —79° — 1,56 g. Temperatura krytyczna gazu wynosi 31°. Ciekły dwutlenek węgla sublimuje w temp. —78,5°. Topi się w temp. —56,6° (pod ciśnieniem 5,2 atmosfer).

Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie

Temperatura °C	Współczynnik absorpcji	Rozpuszczalność CO_2 (w g) na 100 g H_2O	Temperatura °C	Współczynnik absorpcji	Rozpuszczalność CO_2 (w g) na 100 g H_2O
0	1,713	0,3347	18	0,928	0,1789
1	1,646	0,3214	19	0,902	0,1736
2	1,584	0,3091	20	0,878	0,1689
3	1,527	0,2979	21	0,854	0,1641
4	1,473	0,2872	22	0,829	0,1591
5	1,424	0,2774	23	0,804	0,1541
6	1,377	0,2681	24	0,781	0,1494
7	1,331	0,2590	25	0,759	0,1450

Temperatura °C	Współczynnik absorpcji	Rozpuszczalność CO_2 (w g) na 100 g H_2O	Temperatura °C	Współczynnik absorpcji	Rozpuszczalność CO_2 (w g) na 100 g H_2O
8	1,282	0,2494	26	0,738	0,1407
9	1,237	0,2404	27	0,718	0,1367
10	1,194	0,2319	28	0,699	0,1328
11	1,154	0,2240	29	0,682	0,1293
12	1,117	0,2166	30	0,665	0,1259
13	1,083	0,2099	35	0,592	0,1106
14	1,050	0,2033	40	0,530	0,0974
15	1,019	0,1971	45	0,479	0,0862
16	0,985	0,1904	50	0,436	0,0762
17	0,956	0,1845	60	0,359	0,0577

Rozpuszczalność CO_2 w wodzie w różnych temperaturach

[Litr wody absorbuje *A* ml CO_2 w przeliczeniu na temp. 0° i ciśn. 760 mmHg]

Temperatura °C	*A*	Temperatura °C	*A*	Temperatura °C	*A*
0	1796,7	7	1333,9	14	1032,1
1	1720,7	8	1280,9	15	1002,0
2	1648,1	9	1231,1	16	975,3
3	1578,7	10	1184,7	17	951,9
4	1512,6	11	1141,6	18	931,8
5	1449,7	12	1101,8	19	915,0
6	1390,1	13	1065,3	20	901,4

Rozpuszczalność CO_2 w 99%-owym etanolu w różnych temperaturach

[100 ml etanolu w temp. *t*° rozpuszcza *A* ml CO_2]

t°	*A*	*t*°	*A*	*t*°	*A*	*t*°	*A*
45	201	25	276	5	369	−15	659
40	220	20	298	0	444	−20	751
35	241	15	325	−5	501	−25	875
30	257	10	357	−10	575	−27	3841

Stały dwutlenek węgla rozpuszcza się dobrze w wielu rozpuszczalnikach organicznych, a mianowicie: w alkoholach, eterach, acetonie, dając roztwory używane jako mieszaniny oziębiające.

Otrzymywanie (I)

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Do otrzymywania czystego dwutlenku węgla używamy białego marmuru nie zawierającego ciemnych żyłek. Marmur rozbijamy na kawałki o średnicy 1—2 cm oraz wygotowujemy przez kilka godzin w wodzie, aby usunąć z niego

zaokludowane powietrze. Po ochłodzeniu marmur zalany wodą umieszczamy w kolbce połączonej z próżnią w celu usunięcia z niego resztek powietrza. Mokre kawałki marmuru umieszczamy w środkowej kuli aparatu Kippa, a aparat napełniamy mieszaniną jednej objętości stężonego kwasu solnego zmieszanej z jedną objętością wody. Aby wydzielony dwutlenek węgla nie zawierał azotu, aparat Kippa zaopatrujemy w urządzenie wentylowe chroniące go od rozpuszczania powietrza w kwasie solnym. Kwas solny mieszamy wtedy z wygotowaną wodą. Wydzielający się dwutlenek węgla przepuszczamy przez płuczkę z nasyconym roztworem dwuwęglanu sodowego. Jeśli chcemy usunąć z niego ślady tlenu, przepuszczamy go przez płuczkę z płynem Fiesera, a następnie suszymy przepuszczając przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym lub przez wieżę z chlorkiem wapniowym, bądź też przez rurkę absorpcyjną z pięciotlenkiem fosforu. Do otrzymywania dwutlenku węgla zamiast marmuru można używać stopioną mieszaninę węglanów sodu i potasu.

Otrzymywanie (II)

$$2NaHCO_3 \longrightarrow CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O$$

Czysty dwuwęglan sodowy umieszczamy w rurze ze szkła trudno topliwego (dużej probówce) zamkniętej korkiem z rurką szklaną do odprowadzania gazów. Rurę owijamy azbestem i siatką drucianą i powoli ogrzewamy ją od zatopionego końca w kierunku korka. Tworzy się dwutlenek węgla i woda, która wsiąka w nieogrzaną jeszcze warstwę dwuwęglanu. Gaz z rury suszymy przepuszczając go przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym, a następnie możemy go osuszyć pięciotlenkiem fosforu.

Otrzymywany dwutlenek węgla możemy niejako magazynować w stężonych roztworach węglanu potasowego. Roztwory te absorbują ten gaz i oddają go po ogrzaniu.

Otrzymywanie (III)

Dwutlenek węgla otrzymywany jest przez wiele gałęzi przemysłu chemicznego jako produkt odpadkowy. Gaz ten jest sprężany w butlach stalowych i sprzedawany w postaci skroplonej. Butle zawierają zwykle dość czysty dwutlenek węgla (98—99%). Butle wadliwie napełnione mogą zawierać nawet wodę. W gazie wypuszczanym z butli mogą znajdować się niewielkie ilości azotu, tlenu, niekiedy tlenku węgla, dwutlenku siarki i siarkowodoru. Dwutlenek węgla uwalniamy od tlenu, przepuszczając go przez rurę z rozżarzoną siatką miedzianą, od gazów zaś kwaśnych — przez stężony roztwór dwuwęglanu sodowego; suszymy przepuszczając go przez kwas siarkowy.

Siarkowodór usuwa się przepuszczając gaz przez stężony roztwór nadmanganianu potasowego, tlenek węgla zaś — przez amoniakalny roztwór chlorku miedziawego.

Prężność ciekłego CO_2 w różnych temperaturach

Temp. °C	Ciśnienie w Atm	Temp. °C	Ciśnienie w Atm	Temp. °C	Ciśnienie w Atm	Temp. °C	Ciśnienie w Atm
−59,4	4,6	−26,1	17,8	0	36,0	20,0	57,0
−48,8	7,7	−20	23,6	6,3	42,0	23,5	63,0
−36,6	12,5	−15	25,3	10,0	46,0	27,0	68,0
−30,5	15,4	−10	27,6	15,5	52,0	30,7	74,0
						34,5	80,0

Stały dwutlenek węgla otrzymujemy przez wylewanie ciekłego dwutlenku węgla z odwróconej butli stalowej do worka flanelowego. Ciekły CO_2 paruje i szybko krzepnie na masę podobną do śniegu, którą możemy wyciskać w kostki w prasie z drewna lub z plastyku (aby nie odmrażały rąk).

Analiza. Dwutlenek węgla możemy oznaczać gazometrycznie, absorbując go w 30 — 50%-owym wodorotlenku potasowym. Oznacza się go również miareczkowo, przepuszczając przez 0,1n roztwór wodorotlenku barowego, w którym tworzy biały osad węglanu barowego. Nadmiar wodorotlenku barowego miareczkujemy 0,1—0,001n roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n roztworu $Ba(OH)_2$ odpowiada 4,4 mg CO_2 (tj. 1,12 ml CO_2) w temp. 0° (760 mmHg).

Dwutlenek węgla nie powinien: zakwaszać wody zabarwionej oranżem metylowym (kwasy i SO_2), dawać osadu i czernieć amoniakalnego azotanu srebrowego (H_2S, HCl i PH_3), zawierać tlenku węgla (reakcja z krwią) oraz powinien zawierać 99% CO_2.

153. Tlenochlorek węgla *(Carboneum oxychloratum)* $COCl_2$

[Fosgen]

$M = 98{,}91$

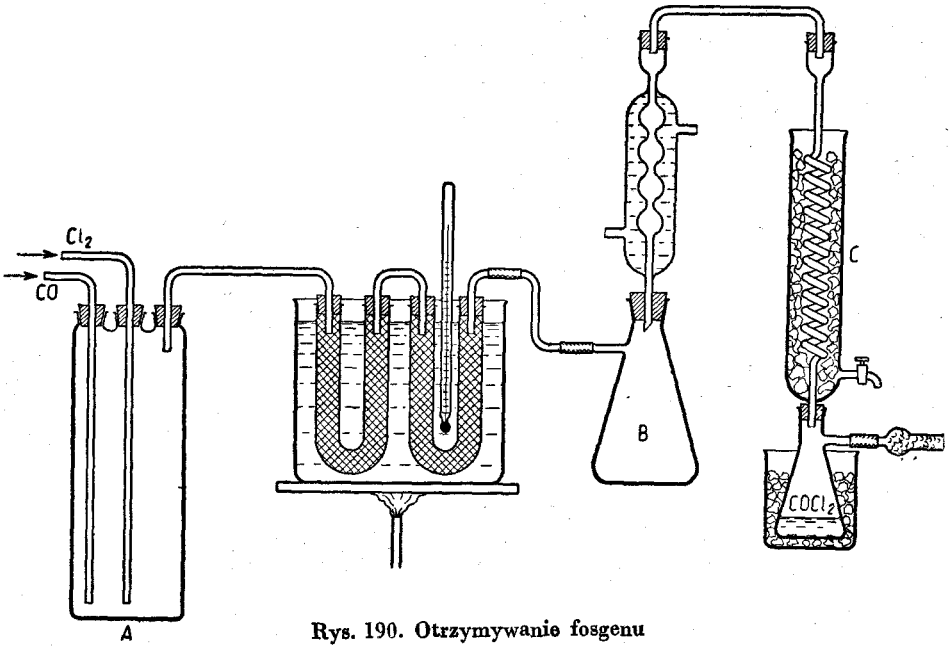
Właściwości. Jest to bezbarwny, silnie trujący gaz o swoistej ostrej woni. Rozkłada się pod działaniem wody i alkoholi. Rozpuszcza się dobrze w toluenie (30%), benzenie, kwasie octowym i innych rozpuszczalnikach organicznych. Gaz skrapla się w temp. 8,3°, krzepnie w temp. −104°. 1 ml gazu w warunkach normalnych waży 1,392 mg.

Otrzymywanie (I)

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

Chlor i tlenek węgla, osuszone uprzednio w płuczkach z kwasem siarkowym i wieżach z chlorkiem wapniowym (rys. 190), wprowadza się do butli *A* przez dwa manometry różnicowe (lub rotametry), które podają objętości gazów przepływających w ciągu minuty do butli. W butli gazy ulegają wymieszaniu. Gazy dopuszczamy rurkami szklanymi do dna naczynia i odprowadzamy je rurką szklaną od góry butli. Mieszanina równych objętości obu gazów przechodzi następnie przez dwie duże U-rurki połączone ze sobą, wypełnione gra-

nułowanym węglem aktywowanym. Rurki ogrzewane są na łaźni wodnej w temp. 95°. Odbywa się w nich synteza fosgenu z obu gazów, katalizowana przez węgiel. Fosgen z rurek przechodzi do kolby ssawkowej *B* zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dalej — do chłodnicy *C* (wężownicy chłodzonej lodem i solą), w której skrapla się i gromadzi w odbieralniku chłodzonym lodem z solą. Fosgen, rzecz oczywista, może być użyty od razu jako gaz do reakcji.



Rys. 190. Otrzymywanie fosgenu

Gaz ten możemy suszyć przepuszczając go przez płuczki ze stężonym kwasem siarkowym. Przez aparat przepuszczamy na godzinę 8—10 litrów tlenku węgla i taką samą objętość chloru. Z 18 litrów 97%-owego tlenku węgla otrzymujemy 49 g płynnego fosgenu. Fosgenem możemy nasycać toluen, chłodząc go w wodzie z lodem. Roztwór taki po ogrzaniu wydziela fosgen, tak że gaz ten w tej postaci może być przechowywany.

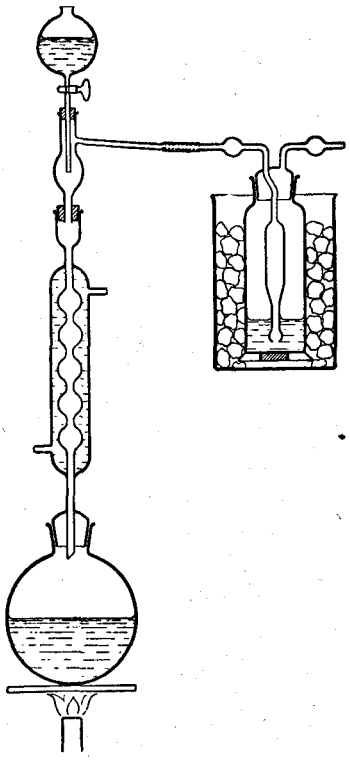
Aparat do otrzymywania fosgenu należy umieścić w zacienionym miejscu. Promienie słoneczne mogą katalizować łączenie się obu gazów już w butli *A* i spowodować wybuch i rozerwanie jej.

Otrzymywanie (II)

$$CCl_4 + SO_3 \longrightarrow COCl_2 + SO_2Cl_2$$

W kolbie ze szklanym szlifem (rys. 191) umieszcza się 320 g suchego czterochlorku węgla. Kolbę zamykamy długą chłodnicą zwrotną, zamkniętą u góry nasadką destylacyjną. W nasadce znajduje się wkraplacz z 280 g dymiącego

kwasu siarkowego zawierającego 60% SO_3. Rurkę nasadki odprowadzającą powstały fosgen łączymy z płuczką ze stężonym kwasem siarkowym chłodzonym lodem. Kwas siarkowy zatrzymuje tworzący się chlorek sulfurylu. Fosgen z płuczki odprowadzamy do chłodnicy oziębianej lodem z solą, gdzie skrapla się. Kolbę ogrzewamy do wrzenia i gdy czterochlorek węgla energicznym strumieniem ścieka z chłodnicy powoli wkraplamy kwas siarkowy. Wytworzony fosgen zbiera się w odbieralniku chłodzonym lodem z solą. Średnio otrzymujemy 188 g fosgenu (92%).



Rys. 191. Otrzymywanie fosgenu

Fosgen możemy oczyścić przez destylację, ogrzewając go do temperatury pokojowej i skraplając w chłodnicy chłodzonej lodem z solą. Fosgen można oczyścić od związków chlorowych przepuszczając go przez 3%-owy roztwór siarczanu srebrowego w kwasie siarkowym (stężonym). Chlor z fosgenu można usunąć przepuszczając go przez rurkę z suchym granulowanym trójsiarczkiem antymonu, który absorbuje go.

Analiza. Fosgen można oznaczać argentometrycznie. Gaz przepuszczamy przez etanolowy 10%-owy roztwór wodorotlenku potasowego i po zakwaszeniu kwasem azotowym miareczkujemy chlor 0,1n azotanem srebrowym. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 0,495 mg fosgenu lub 0,112 ml tego gazu w temp. 0° (760 mmHg).

Fosgen można oznaczać również jodometrycznie, przepuszczając go przez 1,9%-owy roztwór suchego jodku potasowego w bezwodnym acetonie (50 ml). Po absorpcji ciecz umieszczamy w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 10 ml 1%-owego wodnego jodanu potasowego, 50 ml 0,1n tiosiarczanu sodowego i 150 ml wody. Kolbę zakorkowujemy i odstawiamy w ciemnym miejscu na pół godziny, a następnie miareczkujemy 0,1n roztworem jodu nadmiar tiosiarczanu, używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 0,4946 mg fosgenu (0,112 ml $COCl_2$ w warunkach normalnych).

Ślady fosgenu w powietrzu wykrywamy papierkiem (bibułą) nasyconym roztworem 1 g aldehydu p-dwumetylaminobenzoesowego i 1 g dwufenyloaminy w 5 ml etanolu, suszonym w dwutlenku węgla (przechowywanym w ciemnym słoiku). Wobec fosgenu papierek barwi się na żółto aż do barwy jasnobrązowej.

154. Tlenobromek węgla *(Carboneum oxybromatum)* $COBr_2$

$M = 187{,}83$

Własności. Jest to bezbarwna ciecz o gęstości 2,44. Wrze w temp. 64,5°.

Otrzymywanie

$$CBr_4 + SO_3 \longrightarrow COBr_2 + SO_2Br_2$$

W aparacie używanym do otrzymywania fosgenu podgrzewamy na łaźni do temp. 160—170° 100 g czterobromku węgla i wkraplamy 90 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$). Przez chłodnicę zwrotną przepuszczamy wodę o temp. 70°, a rurkę nasadki destylacyjnej osadzonej w chłodnicy łączymy z chłodnicą i odbieralnikiem. W odbieralniku zbiera się tłenobromek węgla. Oczyszcza się go przez destylację ze sproszkowanym antymonem (wiążącym brom). Wydajność 50—60%.

155. Dwusiarczek węgla *(Carboneum bisulfuratum)* CS_2

$M = 76{,}12$

Własności. Jest to bezbarwna, łatwopalna, silnie trująca ciecz o gęstości 1,261 i współczynniku załamania światła 1,629. Wrze w temp. 46,3° pod ciśnieniem atmosferycznym. Krzepnie w temp. —111,6°. Związek ten, gdy czysty, ma słabą eteryczną woń, zanieczyszczony — silną nieprzyjemną woń. Nie rozpuszcza się prawie zupełnie w wodzie (w 0°—0,2%, w 50° — 0,014%). Rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach organicznych.

Otrzymywanie

$$4C + S_8 \longrightarrow 4CS_2$$

Dwusiarczek węgla powstaje podczas przepuszczania par siarki przez rozżarzony (do temp. 950°) węgiel drzewny. Otrzymywanie tego związku nie opłaca się w pracowni. Dla demonstracji można go otrzymać w prostym aparacie, składającym się z rury żelaznej, porcelanowej lub kwarcowej wypełnionej granulkami suchego węgla drzewnego. Rurę ogrzewa się w rurowym piecu elektrycznym lub gazowym do czerwonego żaru (800—900°). Za pomocą korka azbestowego, uszczelnionego szkłem wodnym, rura łączy się z kolbą destylacyjną lub retortą, gdzie ogrzewana jest siarka do wrzenia, tak aby pary siarki wnikały do rozżarzonego węgla. Przed rozpoczęciem reakcji aparat lepiej jest napełnić azotem. Z drugiej strony rura połączona jest za pomocą rurki szklanej, osadzonej na korku azbestowym, z długą chłodnicą, chłodzoną wodą z lodem, która łączy się ze szczelnym odbieralnikiem, chłodzonym również lodem z solą, gdzie zbiera się surowy dwusiarczek węgla. Otrzymany dwusiarczek węgla destylujemy ze słabo podgrzanej łaźni wodnej, unikając ogrzewania płomieniem (ogrzewanie elektryczne).

Surowy handlowy dwusiarczek węgla w ilości 1000 ml wytrząsamy w butelce z 8—12 ml suchej rtęci i z 50—100 g porowatego chlorku wapniowego

tak długo, aż zniknie przykra woń i przestanie tworzyć się czarny siarczek rtęci. Roztwór sączymy i badamy, przez wytrząsanie z rtęcią, na zawartość zanieczyszczeń oraz sprawdzamy, czy nie czerni rtęci. Jeśli nie czerni, destylujemy go usuwając pierwsze 10% destylatu. Destylację prowadzimy tak długo, aż roztwór w kolbie zacznie żółknąć, po czym ją przerywamy, a resztę mniej czystego dwusiarczku węgla zbieramy osobno. Związek ten możemy odwadniać pięciotlenkiem fosforu.

Dwusiarczek węgla można też oczyścić przez wytrząsanie z dwuchlorkiem rtęci, póki czerni go. Po odsączeniu przesącz destylujemy z dodatkiem 2% czystego oleju lnianego lub oliwy.

Analiza. Dwusiarczek węgla zmieszany z roztworem alkoholowym wodorotlenku potasowego i zakwaszony kwasem octowym daje żółty osad ksantogenianu miedziowego z roztworem siarczanu miedziowego.

Dwusiarczek węgla do analizy powinien pozostawiać najwyżej: 1 mg% pozostałości po odparowaniu, zawierać nie więcej niż: 0,1 mg% siarkowodoru i innych związków siarkowych czerniących alkaliczny roztwór octanu ołowiawego, 1 mg% SO_2 (nie powinien odbarwiać roztworu 0,01n jodu ze skrobią) i 0,25% SO_4 (w wyciągu wodnym). Chłodzony do temp. 0° nie powinien mętnieć (H_2O).

156. Tlenosiarczek węgla *(Carboneum oxysulfuratum)* COS

$M = 60{,}06$

Własności. Jest to palny gaz o słabej woni. Rozpuszcza się w alkoholach, toluenie i wielu innych cieczach organicznych. 100 ml wody w temp. 0° pochłania 133 ml tego gazu, w temp. 30° — 40,3 ml. Skrapla się w temp. —48°. Krzepnie w temp. —138°. 1 ml gazu waży 2,72 mg, 1 ml ciekłego COS waży 1,24 g (w temp. —87°). Jest on silną trucizną.

Otrzymywanie (I)

$$NH_4CNS + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow COS + (NH_4)_2SO_4$$

W kolbie do wydzielania gazów, umieszczonej na łaźni wodnej, umieszczamy ochłodzoną mieszaninę 2080 g stężonego kwasu siarkowego i 1000 ml wody. Roztwór chłodzimy lodem powoli mieszając, dodajemy roztwór 138 g siarkocyjanku amonowego w 62 g wody (nasycony). Kolbę zamykamy kauczukowym korkiem z rurką do odprowadzania gazów. Koniec rurki łączymy kolejno z płuczką zawierającą 30%-owy wodorotlenek potasowy, z płuczką zawierającą mieszaninę równych objętości nasyconego roztworu siarczanu miedziowego i kwasu siarkowego i, w końcu, z płuczką ze stężonym kwasem siarkowym. Kolbę ogrzewamy ostrożnie do temp. 30° (do 35°). Powstaje tlenosiarczek węgla zawierający siarkowodór, dwusiarczek węgla, cyjanowodór i inne zanieczyszczenia, które są pochłaniane w płuczkach. Gaz możemy oczyścić ostatecznie przepuszczając go przez roztwór o składzie: 1 g trójetylofosfiny, 9 g

bezwodnej pirydyny i 10 g czystego nitrobenzenu. Resztę zanieczyszczeń możemy wymrozić, przepuszczając COS przez U-rurkę chłodzoną lodem z solą.

Tlenosiarczek węgla możemy wreszcie skroplić w wężownicy chłodzonej roztworem stałego dwutlenku węgla w acetonie. Gaz zbieramy w odbieralniku chłodzonym tą samą mieszaniną. Związek ten możemy również zbierać w gazometrze nad wodą. Suszyć go możemy też chlorkiem wapniowym.

Związek ten można też otrzymać przez ogrzewanie do temp. 30—35° (nie wyżej) roztworu 194 g siarkocyjanku potasowego w 100 ml wody z 2460 g stężonego kwasu siarkowego w 1900 ml wody.

Otrzymywanie (II)

$$8CO + S_8 \longrightarrow 8COS$$

Wprowadzamy strumień suchego tlenku węglowego (osuszonego kwasem siarkowym) do kolby z wrzącą siarką. Uchodzące z kolby gazy przepuszczamy przez pionową rurkę szklaną, umocowaną za pomocą korka w szyjce kolby, wypełnioną kawałkami pumeksu, ogrzewaną w 350° elektrycznie.

Z rurki tej gaz przepuszczamy przez U-rurkę z wiórami miedzianymi absorbującymi ślady siarki, a następnie przez płuczkę z 30%-owym NaOH chłodzonym wodą z lodem. Gaz skraplamy w odbieralniku chłodzonym skroplonym powietrzem.

Analiza. Tlenosiarczek węgla wprowadzamy powoli (1—3 baniek na minutę) do amoniakalnego 3%-owego roztworu dwutlenku wodoru. Po absorpcji roztwór zagotowujemy, zakwaszamy kwasem solnym i zadajemy chlorkiem barowym. Wytrąca się siarczan barowy w wyniku reakcji między chlorkiem barowym a wytworzonym kwasem siarkowym. Osad odsączamy i po wyprażeniu ważymy. 1 miligram $BaSO_4$ odpowiada 0,2573 mg COS (0,0946 ml w temp. 0°, 760 mmHg).

Tlenosiarczek węgla wytrąca czarny siarczek palladawy z roztworu chlorku palladawego podgrzanego do temp. 50°.

157. Siarkochlorek węgla *(Carboneum sulfochloratum)* $CSCl_2$

[Tiofosgen]

$M = 114{,}97$

Własności. Jest to żółtoczerwona ciecz o swoistej woni, gęstość 1,509; współczynnik załamania światła 1,5442. Wrze w temp. 73,5°.

Otrzymywanie

$$2CS_2 + 5Cl_2 \longrightarrow 2CSCl_4 + S_2Cl_2$$

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow SO_2 + 3S + 4HCl$$

$$CSCl_4 + 2H \longrightarrow CSCl_2 + 2HCl$$

W kolbie chłodzonej wodą umieszczamy 250 g suchego dwusiarczku węgla

i 0,25 g jodu jako katalizatora. Roztwór nasycamy chlorem (suchym) i chłodzimy kolbę tak, aby temperatura roztworu nie przekraczała 25°. Ogółem w ciągu 36—40 godzin wprowadzamy 476 g chloru.

Otrzymany roztwór destylujemy z parą wodną, stopniowo wkraplając go do 600 ml wrzącej wody, przez którą przepuszczana jest para wodna. Po oddestylowaniu 6 litrów wody do odbieralnika znajdujemy w nim ciężki żółty olej i siarkę. Z oleju zlewamy wodę, odsączamy go przez lejek ze szkła porowatego od siarki, suszymy 6 g chlorku wapniowego i destylujemy zbierając frakcję wrzącą w granicach 140—155°. Otrzymujemy około 300 g siarkoczterochlorku węgla (czysty o temp. wrz. 149°).

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 375 g granulowanej cyny i 750 ml 28%-owego kwasu solnego. Kolbę łączymy z drugą chłodnicą połączoną z odbieralnikiem zaopatrzonym w dużą, długą chłodnicę zwrotną, zamykamy korkiem z rozdzielaczem zawierającym 300 g poprzedniego związku. Ogrzewamy cynę z kwasem solnym do silnej reakcji i wkraplamy do niej związek z rozdzielacza. Zachodzi silna reakcja i tiofosgen destyluje do odbieralnika chłodzonego lodem z solą.

Otrzymany tiofosgen suszymy 8 g chlorku wapniowego i destylujemy posługując się kolumną destylacyjną, zbierając frakcję wrzącą w temp. 73—76°. Otrzymujemy około 80—85 tego związku chemicznego. Frakcję wrzącą powyżej temp. 76°, zawierającą $CSCl_4$, używamy do następnej redukcji cyną i kwasem solnym do tiofosgenu.

158. Krzem *(Silicium)* Si

$A = 28{,}6$

Własności. Krzem istnieje w trzech odmianach: 1) bezpostaciowej jako proszek o ciemnobrunatnej barwie i o gęstości 2,0; 2) krystalicznej o barwie stalowoszarej i o gęstości 2,4 oraz 3) grafitowej o gęstości 2,4. Krzem topi się w temp. 1420°. Wrze w temp. 2600°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w mieszaninie kwasu fluorowodorowego z azotowym. Krzem bezpostaciowy rozpuszcza się w kwasie fluorowodorowym i w gorącym roztworze wodorotlenku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow Si + 2MgO$$

W tyglu żelaznym umieszczamy mieszaninę 180 g drobno sproszkowanego oczyszczonego, suchego piasku kwarcowego, 144 g opiłków magnezowych i 81 g suchego tlenku magnezowego. Tygiel zamykamy pokrywką i podgrze-

wamy go silnie dmuchawką z jednej strony. Po rozżarzeniu tego miejsca tygla zachodzi silnie egzotermiczna reakcja, przy czym cały tygiel silnie rozżarza się. Po ochłodzeniu wyjmujemy zawartość, proszkujemy ją i zalewamy nadmiarem mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i wody (1 część kwasu na 2 części wody). Wytworzony tlenek magnezowy i resztki magnezu rozpuszczają się, a z pozostałych niewielkich ilości krzemku magnezowego tworzą się niewielkie ilości krzemowodoru zapalające się samorzutnie na powietrzu.

Mieszaninę odstawiamy na dobę, mieszając ją od czasu do czasu. Odsączamy brunatny osad krzemu bezpostaciowego i przemywamy go wodą. Krzem zawiera pewną ilość (3—5%) dwutlenku krzemu, może być jednak używany do syntez związków krzemowych. Krzem można uwolnić od dwutlenku krzemu zalewając go w naczyniu platynowym mocnym kwasem fluorowodorowym; połączone to jest z dużymi stratami krzemu.

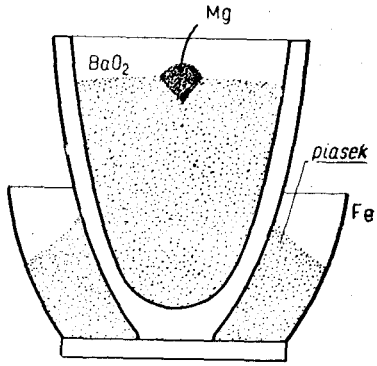
Krzem otrzymać można również z 160 g piasku i 96 g magnezu w sposób podobny do opisanego wyżej, bez dodatku tlenku magnezu, który zwalnia nieco bieg reakcji.

Krzem bezpostaciowy stopiony z dziesięciokrotną ilością czystego cynku daje stop, z którego po rozpuszczeniu w kwasie solnym, wydziela się krzem krystaliczny, mniej czynny, a przez to mniej nadający się do syntez związków krzemowych.

Otrzymywanie (II)

$$3SiO_2 + 4Al \longrightarrow 3Si + 2Al_2O_3$$

W tyglu szamotowym (rys. 192) umieszczamy mieszaninę 360 g mielonego piasku kwarcowego, 132 g opiłków glinowych i 57,6 g sproszkowanej suchej siarki. Tygiel zamykamy pokrywą, umieszczamy w piecu gazowym lub elektrycznym i silnie ogrzewamy do jasnego żaru. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja. Jeśli reakcja nie zacznie się samorzutnie, wrzucamy trochę opiłków magnezowych. Tygiel rozpala się do białości. Po reakcji tygiel chłodzimy, wyjmujemy jego zawartość (jeśli się nie da wyjąć — wstawiamy cały tygiel do wody) i zadajemy mocnym kwasem solnym, który rozpuszcza tlenek glinu. Pozostają kryształy krzemu, które odsączamy i wygotowujemy w kwasie solnym.



Rys. 192. Otrzymywanie krzemu

Krzem krystaliczny można również otrzymać ogrzewając piasek z czterokrotnym nadmiarem opiłków magnezowych po rozpuszczeniu stopu w stężonym kwasie solnym. Krzem można przekrystalizować ze stopionego cynku.

159. Dwutlenek krzemu *(Silicium bioxydatum)* SiO_2

[Krzemionka (*Silica*)]

$M = 60{,}6$

Własności. Dwutlenek krzemu występuje w kilku odmianach polimorficznych: jako bezbarwny krystaliczny kwarc o gęstości 2,651 i współczynniku załamania światła 1,544—1,553 oraz jako krystobalit, lechatelieryt, trydymit — odmiany krystaliczne o mniejszej gęstości i mniejszym współczynniku załamania światła.

Krystaliczne odmiany dwutlenku krzemu nie rozpuszczają się w wodzie (rozpuszczają się w niej dopiero pod wysokim ciśnieniem i wysokiej temperaturze), natomiast rozpuszczają się w kwasie fluorowodorowym i nieznacznie tylko w gorących roztworach wodorotlenków potasowców.

Odmiana bezpostaciowa dwutlenku krzemu, zawierająca zwykle różne ilości wody, ma gęstość 2,1—2,3; współczynnik załamania światła 1,4—1,46. Rozpuszcza się dobrze w gorących roztworach wodorotlenków potasowców i w kwasie fluorowodorowym.

Wszystkie odmiany dwutlenku krzemu topią się w granicach temperatur od 1670° (kwarc) do 1713° (krystobalit), a wrą w granicach 2230—2590°.

Otrzymywanie (I)

Czystą, bezpostaciową krzemionkę otrzymujemy przez działanie gazowego czterofluorku krzemu na wodę. Tworzy się wówczas galaretowata uwodniona krzemionka, którą przemywamy przez dekantację, suszymy i prażymy w tyglu platynowym do stałej wagi.

Otrzymywanie (II)

Rozdrabniamy i proszkujemy kwarc, wygotowujemy go z wodą królewską i wodą, a następnie suszymy i prażymy. Kryształy kwarcu prażymy i wrzucamy do wody, a gdy rozpadną się na małe kawałki, proszkujemy. Otrzymujemy czystą krzemionkę.

Otrzymywanie (III)

Prażymy kilkakrotnie ziemię okrzemkową, składającą się głównie z krzemionki, w tyglu kwarcowym, proszkując ją po każdym wyprażeniu. Wyprażoną ziemię okrzemkową wygotujemy w wodzie królewskiej, kwasie azotowym, wodzie, a następnie suszymy ją i prażymy ponownie.

Otrzymywanie (IV)

Dwutlenek krzemu otrzymuje się również z białego piasku, którego głównym składnikiem jest SiO_2. Metoda otrzymywania jest podobna do metody stosowanej w przypadku ziemi okrzemkowej.

Analiza. Próbka krzemionki wytrząsana z wodą i gotowana z kwasem azotowym nie powinna dawać przesączów mętniejących od azotanu srebrowego i nie powinna dawać więcej niż 0,2 mg% pozostałości rozpuszczalnej w gorącej wodzie. Wyciągi wodne powinny reagować obojętnie, a wyciągi w kwasie azotowym nie powinny dawać reakcji na siarczany, żelazo oraz wapń. Ziemia okrzemkowa zawiera do 10% wody.

160. Kwasy krzemowe *(Acidum silicicum)* $SiO_2 \cdot nH_2O$

[Krzemionka uwodniona]

Własności. Są to bezpostaciowe związki, których gęstość waha się w granicach 1,57—2,13. Nie rozpuszczają się w wodzie (lub rozpuszczają się tylko nieznacznie) i w roztworze chlorku amonowego. Rozpuszczają się w roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie (I)

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + nH_2O \longrightarrow H_2SiO_3 \cdot nH_2O + Na_2SO_4$$

Przygotowujemy dwa roztwory: roztwór szkła wodnego (1000 ml) i 6n roztwór H_2SO_4 (660 ml). Pierwszy z nich przyrządzamy przez zmieszanie 500 ml szkła wodnego o gęstości 1,3956 (8,85% Na_2O, 28,5% SiO_2) z 500 ml wody. Oba roztwory wlewamy dość szybko i równocześnie z rozdzielaczy do dużej zlewki zaopatrzonej w mieszadło poruszane motorkiem elektrycznym. Należy zwrócić uwagę na to, aby wlewanie obu roztworów zakończyć równocześnie. Jeśli otrzymany żel krzemionkowy ma służyć do suszenia, należy do zmieszanych roztworów dodać od kilku do kilkunastu mililitrów kilkoprocentowego roztworu chlorku lub azotanu kobaltawego. Po zmieszaniu roztworów mieszaninę odstawiamy. Po upływie 2—4 godzin zetnie się ona na galaretę.

Otrzymany żel wyciskamy przez sito o szerokich oczkach (5 mm średnicy), przecieramy, zalewamy wodą destylowaną, odstawiamy na pół godziny, odsączamy przez lejek sitowy, a następnie znów zalewamy wodą, mieszamy i sączymy. Czynność tę powtarzamy 8—10 razy tak długo, aż z żelu usuniemy siarczan sodowy i nadmiar kwasu siarkowego. Po odsączeniu otrzymaną masę rozgniatamy (rękami), aż do uzyskania półpłynnej konsystencji, po czym suszymy na tacy w temp. 110° aż do otrzymania suchego żelu w kawałkach. Kawałki te kruszymy i odsiewamy przez odpowiednie sito granulki żądanych rozmiarów. Otrzymujemy około 90% żelu krzemionkowego o zawartości 5—10% wody.

Nie należy suszyć żelu zbyt szybko, ponieważ rozpada się on wtedy na proszek. Żel zawierający sól kobaltu po wysuszeniu ma błękitną barwę, przy czym, w miarę jak absorbuje parę wodną, zmienia swą barwę na różową. Nie

należy go wówczas używać do suszenia, tylko ponownie wysuszyć (zregenerować) w temp. 110°, do uzyskania błękitnego zabarwienia.

Jeśli żelu używamy jako katalizatora, należy dodać do niego, gdy jest jeszcze w stanie półpłynnym, dodatkowe składniki katalityczne i wysuszyć go.

W celu pozbycia się siarczanu sodowego i kwasu siarkowego posługujemy się, oprócz sposobu wyżej podanego, następującą metodą. Natychmiast po zmieszaniu szkła wodnego z kwasem, gdy krzemionka jest jeszcze pod postacią zolu, wylewamy ją na płaską tacę emaliowaną lub szklaną (duże kiuwety fotograficzne) tak, aby utworzyła warstwę o grubości 2,5—3 cm. Po ścięciu się na galaretę żel suszymy w temp. 65° w szybkim strumieniu powietrza. Zaczyna on schnąć, pękać, rozpadać się na kawałki, a z chwilą gdy ilość wody w nim wynosi około 50%, na kawałkach żelu zaczyna pojawiać się wykwit — siarczan sodowy. Kawałki te wówczas przesypujemy do dużej zlewki i zalewamy wodą destylowaną. Po upływie pół godziny odsączamy je przez lejek sitowy i znów zalewamy wodą. Czynność tę powtarzamy dopóty, dopóki żel zawiera sól i kwas. Otrzymany żel początkowo suszymy w silnym strumieniu powietrza w temp. 65°, w końcu w temp. 110°, po czym kruszymy go i przesiewamy, aby otrzymać granulki odpowiedniej wielkości.

Otrzymywanie (II)

Żel do chromatografii. W zlewce zaopatrzonej w szybkobieżne mieszadło elektryczne umieszczamy 250 ml farmakopealnego szkła wodnego i 750 ml wody destylowanej, a następnie dodajemy niewielką ilość roztworu oranżu metylowego, mieszamy i stopniowo wlewamy 10n kwas solny w ten sposób, aby tworząca się galareta krzemionki była od razu rozbijana przez mieszadło. Dodajemy kwasu solnego do reakcji kwaśnej wobec błękitu tymolowego. Płynną masę odstawiamy na trzy godziny, sączymy przez lejek Büchnera i przemywamy wodą destylowaną (na 250 g suchego żelu używamy 2000 ml wody). Następnie osad zawieszamy w 0,2n kwasie solnym, odstawiamy na przeciąg dwóch dni, odsączamy i przemywamy wodą (5000 ml na 250 g krzemionki), aż nie będzie ona wykazywała reakcji kwaśnej wobec oranżu metylowego. Żel kruszymy, po czym suszymy go w temp. 65° w silnym strumieniu powietrza, a następnie w temp. 110°. Żel przechowujemy w szczelnie zamkniętym naczyniu. Dłuższe ekstrahowanie 0,2n kwasem solnym daje żele o coraz większej sile absorpcji.

Otrzymywanie (III)

Żel do chromatografii. Miareczkujemy szkło wodne 0,1n kwasem solnym, aby określić ilość kwasu solnego potrzebną do zobojętnienia 100 ml szkła wodnego (jako wskaźnik stosujemy oranż metylowy).

Do 210 g szkła wodnego o gęstości 1,42 dodaje się 300 ml wody, roztwór umieszcza w zlewce z mieszadłem poruszanym motorkiem elektrycznym, miesza i stopniowo dodaje 0,38n kwasu solnego dotąd, aż mieszanina zgęstnieje. Odstawiamy ją na godzinę do zakrzepnięcia, rozcieramy na jednolitą masę, odsączamy i ponownie rozcieramy, małymi porcjami, z nadmiarem 0,57n kwasu solnego. Mieszaninę odstawiamy na trzy godziny, odsączamy osad i przemywamy go wodą. Osad rozciera się z 200 ml wody, odstawia na dobę, sączy i przemywa wodą, a następnie suszy, przez pół godziny, najpierw w temp. 65°, a potem w temp. 110—120°. Otrzymany osad rozciera się z 250 ml stężonego kwasu solnego, a po upływie trzydziestu minut dodaje się 250 ml wody destylowanej, miesza, odsącza i przemywa. Osad ten ponownie rozciera się z 150 ml stężonego kwasu solnego, odsącza i przemywa, po czym wygotowuje przez dziesięć minut z 200 ml wody destylowanej, znów sączy i przemywa. Otrzymany żel suszymy w temp. 110—120°, rozcieramy i przesiewamy przez sito. Wydajność około 50 g.

Otrzymywanie (IV)

Żel do chromatografii. 1000 ml szkła wodnego o gęstości 1,35—1,4 miesza się z 2000 ml wody, odsącza, umieszcza w zlewce z mieszadłem o napędzie elektrycznym i, mieszając, dolewa, w ciągu 2—3 minut, 200—300 ml 18%-owego kwasu solnego (1 : 1). Po ścięciu się wygniatamy alkaliczną galaretkę krzemionki, dodajemy do niej 300—400 ml 18%-owego kwasu solnego, mieszamy tak długo, aż mieszanina stanie się słabo kwaśna (mieszanina nie powinna być kwaśna wobec papierka Kongo; najlepiej, gdy jej $pH = 6$). Następnie żel mieszamy przez godzinę, sączymy, bełtamy z destylowaną wodą, ponownie sączymy i powtarzamy tę czynność tak długo, aż przesącz nie będzie już zawierał chlorku sodowego (przesącz nie mętnieje od azotanu srebrowego). Otrzymany osad suszymy najpierw w temp. 65°, a następnie w temp. 110—120°, po czym przesiewamy przez sito o oczkach 0,3—0,4 mm. Otrzymany żel krzemionkowy pochłania 100—200% wody.

Do wytrącania krzemionki ze szkła wodnego można używać kwasu mrówkowego; otrzymujemy wówczas bardziej ziarnisty osad krzemionki.

Bardzo czystą krzemionkę otrzymujemy przez wpuszczanie czterofluorku krzemowego do wody. Krzemionkę taką sączymy, przemywamy wodą do reakcji obojętnej i suszymy tak, jak podano wyżej.

Zupełnie czystą krzemionkę otrzymujemy przez wytrącenie jej kwasem solnym z roztworu szkła wodnego. Tworzy ona osad grudkowaty, który przemywamy kwasem solnym w celu usunięcia zanieczyszczeń (żelazo, glin, wapń). Powstają przy tym duże straty krzemionki. Osad rozcieramy z wodą destylowaną i przemywamy, odsączając przez płótno, gorącą wodą destylowaną tak długo, aż przesącz nie będzie zawierać już chlorków, a osad — żelaza, glinu i wapnia. Osad suszymy na łaźni powietrznej.

W osadzie przez prażenie oznaczamy ilość dwutlenku krzemu. Rozpuszczamy go w gorącym 10—20%-owym wodorotlenku sodowym (w stosunku 1 cz. NaOH na 1 cz. SiO_2). Roztwór rozcieńczamy do zawartości 3—5% dwutlenku krzemu i mieszamy z wodnym kwasem solnym, obliczając na każdą cząsteczkę NaOH znajdującą się w roztworze cząsteczkę HCl. Po zmieszaniu powstały roztwór powinien zawierać 1—3% dwutlenku krzemu. Po pewnym czasie roztwór ten ścina się na galaretę, którą rozcieramy i odsączamy, Osad przemywamy wodą, najlepiej umieszczając go w woreczku płóciennym zawieszonym w bieżącej wodzie, następnie kilkakrotnie rozcieramy z 5%-owym kwasem solnym i po godzinie odsączamy, po czym przemywamy jak wyżej w strumieniu bieżącej wody dotąd, aż próbka osadu nie zabarwia już płomienia na żółto (osad nie zawiera sodu w większych ilościach). Osad przemywamy w końcu wodą na lejku Büchnera tak długo, aż przesącz nie będzie już zawierał chlorków, po czym osad suszymy tak, jak podano wyżej.

Otrzymywanie (V)

Krzemionka koloidalna. 120 g krzemianu sodowego rozpuszczamy w 400 ml gorącej wody destylowanej. Roztwór ochładzamy, sączymy i wkraplamy do niego powoli, mieszając mechanicznie, mieszaninę 100 ml stężonego kwasu solnego i 100 ml wody. Otrzymany roztwór koloidalny dializujemy tak długo, aż nie daje on osadu z azotanem srebrowym.

Zamiast krzemianu sodowego można używać roztworu z obliczoną ilością krzemionki w wodnym wodorotlenku sodowym.

Analiza. Dobry żel krzemionkowy powinien odpowiadać następującym normom: żel do pochłaniania wody z cieczy powinien przechodzić przez sito o oczkach 0,84 mm; nie więcej jak 6% żelu powinno pozostać na sicie o oczkach 0,59 mm; nie mniej niż 80% żelu powinno zostać na sicie o oczkach 0,104 mm i nie więcej jak 6% przejść przez sito o oczkach 0,074 mm.

Podczas prażenia w temp. 950° żel powinien: tracić najwyżej 6% swej wagi; przechowywany w eksykatorze nad kwasem siarkowym o gęstości 1,19 (wilgotność względna powietrza wynosi wówczas 80%) absorbować nie mniej niż 31% wody; wytrząsany z pięciokrotną ilością mieszaniny równych części etanolu i eteru przez godzinę, po odsączeniu i odparowaniu dawać najwyżej 0,025% pozostałości suszonej przez godzinę w temp. 105°.

Krzemionka do celów analitycznych nie powinna zawierać żelaza, metali ciężkich, glinu, wapnia, chlorków i siarczanów; powinna zawierać najwyżej ślady sodu i potasu.

161. Czterofluorek krzemu *(Silicium tetrafluoratum)* SiF_4

$M = 104{,}06$

Własności. Jest to bezbarwny gaz dymiący na powietrzu, silnie drażniący, o swoistej ostrej woni. 1 ml w temp. 0° pod ciśnieniem 760 mmHg waży 4,68 mg. Gaz skrapla się w temp. —77°. Wrze w temp. —65° pod ciśnie-

niem 181 mmHg. Pod działaniem wody i alkoholi następuje jego rozkład. Gaz działa szkodliwie na tkanki zwierzęce.

Otrzymywanie (I)

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

W grubościennej kolbie ze szkła Pyrex umieszczamy mieszaninę 100 g miałkiego piasku ze 100 g mielonego fluorytu i zalewamy 200 g stężonego kwasu siarkowego. Kolbę zamykamy korkiem z rurką do odprowadzania gazów i ogrzewamy. Tworzy się czterofluorek krzemu zawierający nieco fluorowodoru. Gaz ten przepuszczamy przez rurkę szklaną (długości 40—50 cm) napełnioną drobnymi odłamkami szkła, ogrzaną w piecu do czerwonego żaru. Zachodzi w niej przemiana fluorowodoru w czterofluorek krzemu. Następnie gaz przepuszcza się przez U-rurkę ochłodzoną do temp. —60°, która zatrzymuje zanieczyszczenia; możemy go przepuścić również przez rurkę z pięciotlenkiem fosforu i skroplić w odbieralniku chłodzonym skroplonym powietrzem. Skroplony gaz po wyjęciu ze skroplonego powietrza wrze i przechodzi w czysty gazowy czterofluorek krzemu, który możemy zebrać w gazometrze nad rtęcią.

Otrzymywanie (II)

$$BaSiF_6 \longrightarrow SiF_4 + BaF_2$$

Do stężonego wodnego roztworu kwasu fluorokrzemowodorowego dodajemy nasyconego roztworu chlorku barowego tak długo, aż utworzy się osad fluorokrzemianu barowego. Osad odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w temp. 120°.

Suchy proszek (60—70 g) ogrzewamy w retorcie ze szkła trudno topliwego na łaźni metalowej powyżej 450° lub w małej kolbie miedzianej. Kolbę tę zamykamy korkiem z rurką szklaną do odprowadzania gazów i silnie ogrzewamy. Powoli wydziela się około 4 litrów czystego czterofluorku krzemu. Gaz ten zestalamy w odbieralniku chłodzonym skroplonym powietrzem.

162. Kwas fluorokrzemowodorowy *(Acidum hydrofluorosilicicum)* H_2SiF_6

$M = 144{,}08$

Własności. Jest to bezbarwna, dymiąca, żrąca ciecz o gęstości 1,29—1,31. Rozpuszcza się w wodzie; słabo rozpuszcza się w etanolu.

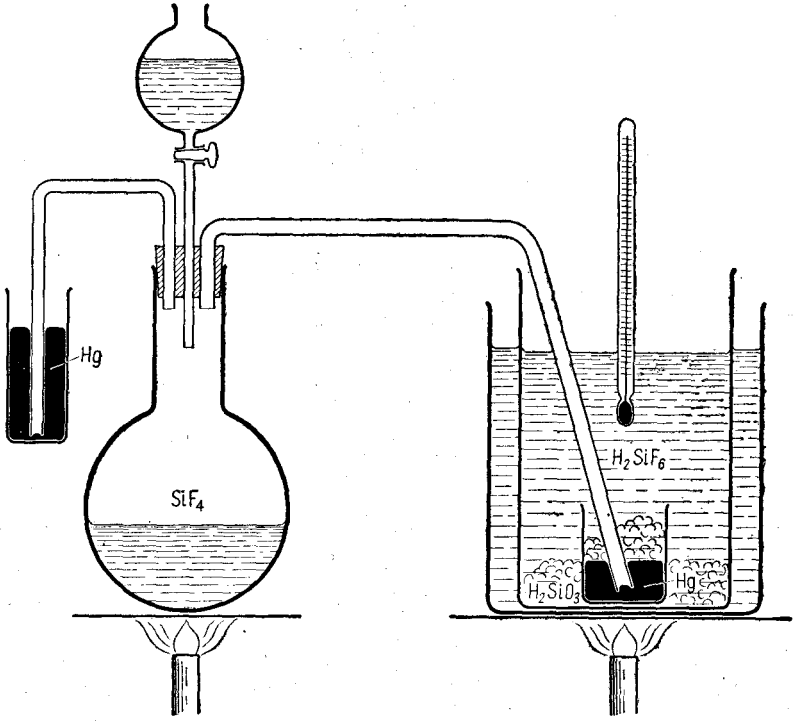
Gęstość wodnych roztworów kwasu fluorokrzemowodorowego w temp. 17,5°

Gęstość	% H_2SiF_6	Gęstość	% H_2SiF_6	Gęstość	% H_2SiF_6
1,3162	34,0	1,1989	22,5	1,0922	11,0
1,3109	33,5	1,1941	22,0	1,0878	10,5
1,3065	33,0	1,1892	21,5	1,0834	10,0
1,3003	32,5	1,1844	21,0	1,0791	9,5
1,2951	32,0	1,1796	20,5	1,0747	9,0
1,2898	31,5	1,1748	20,0	1,0704	8,5
1,2846	31,0	1,1701	19,5	1,0661	8,0
1,2794	30,5	1,1653	19,0	1,0618	7,5
1,2742	30,0	1,1606	18,5	1,0576	7,0
1,2691	29,5	1,1559	18,0	1,0533	6,5
1,2639	29,0	1,1512	17,5	1,0491	6,0
1,2588	28,5	1,1466	17,0	1,0449	5,5
1,2537	28,0	1,1419	16,5	1,0407	5,0
1,2486	27,5	1,1373	16,0	1,0366	4,5
1,2436	27,0	1,1327	15,5	1,0324	4,0
1,2385	26,5	1,1281	15,0	1,0283	3,5
1,2335	26,0	1,1236	14,5	1,0242	3,0
1,2285	25,5	1,1190	14,0	1,0201	2,5
1,2235	25,0	1,1145	13,5	1,0161	2,0
1,2186	24,5	1,1100	13,0	1,0120	1,5
1,2136	24,0	1,1055	12,5	1,0080	1,0
1,2087	23,5	1,1011	12,0	1,0040	0,5
1,2038	23,0	1,0966	11,5		

Otrzymywanie

$$2SiF_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SiF_6 + H_2SiO_3 + 2HF$$

W grubościennej kolbie (Pyrex) umieszczamy 100 g sproszkowanego fluorytu z 80 g miałkiego piasku i zalewamy 600 ml stężonego kwasu siarkowego (rys. 193). Kolbę zamykamy korkiem z rurką szklaną tak, aby wylot rurki znajdował się pod powierzchnią rtęci. Rtęć zalewamy 500 ml wody destylowanej. Odbieralnik z rtęcią i wodą ogrzewamy na łaźni wodnej w temp. 60°, a następnie ogrzewamy kolbę z fluorytem. Tworzy się czterofluorek krzemu, który w postaci baniek przechodzi przez rtęć i reaguje z wodą tworząc galaretowatą, uwodnioną krzemionkę i wodny roztwór kwasu fluorokrzemowodorowego. Gdy czterofluorek krzemu przestanie wydzielać się, oddzielamy rtęć od roztworu wodnego. Sączymy z roztworu krzemionkę i przemywamy ją wodą destylowaną. Przesącz zagęszczamy do 13,3%-owego kwasu fluorokrzemowodorowego. Ciecz przed zagęszczeniem zawiera zwykle około 6% tego kwasu i ma gęstość 1,06—1,065. Mocniejsze roztwory kwasu otrzymujemy przez zagęszczanie go w próżni w niskiej temperaturze. W ten sposób można otrzymać bardzo stężony kwas fluorokrzemowodorowy, z którego po ochłodzeniu do temp. 19° krystalizuje $H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$.



Rys. 193. Otrzymywanie kwasu fluorokrzemowodorowego

Analiza. Do analizy chemicznej używa się zwykle kwasu fluorokrzemowodorowego o gęstości 1,24 i zawartości 26,8% H_2SiF_6. Kwas ten oznaczamy alkalimetrycznie, miareczkując go 1n wodorotlenkiem sodowym najpierw wobec oranżu metylowego, a następnie gotując ciecz w obecności fenoloftaleiny do barwy różowej. Ilość mililitrów wodorotlenku zużyta na miareczkowanie kwasu wobec fenoloftaleiny jest dwa razy większa od ilości zużytej na miareczkowanie wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n NaOH zużytego na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny zawiera 36,019 mg H_2SiF_6.

Kwas ten: nie powinien dawać więcej niż 0,1% suchej pozostałości (suszonej w temp. 105°), nie powinien dawać zmętnienia z azotanem strontowym nawet po 15 godzinach (SO_4) i nie powinien ciemnieć od siarkowodoru (metale ciężkie).

163. Czterochlorek krzemu *(Silicium tetrachloratum)* $SiCl_4$

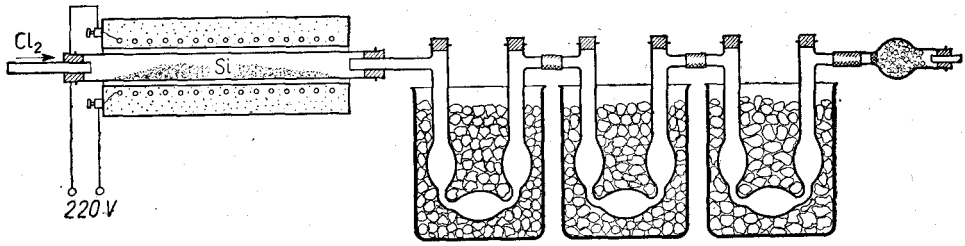
$M = 169{,}89$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca, dymiąca na powietrzu ciecz o gęstości 1,483 i o współczynniku załamania światła 1,412. Wrze w temp. 59,6° w warunkach normalnych. Krzepnie w temp. −70°. Pod działaniem alkoholi i wody ulega rozkładowi.

Otrzymywanie (I)

$$Si + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4$$

Napełniamy rurę ze szkła trudno topliwego (rys. 194), od $^1/_2$ do $^2/_3$ jej przekroju, krzemem bezpostaciowym wysuszonym uprzednio w temp. 120°. Rurę umieszczamy w piecu ogrzewanym elektrycznie lub gazem. Jeden jej koniec zamykamy korkiem z rurką szklaną, przez którą doprowadzamy z butli stalowej powolny strumień suchego chloru, osuszonego uprzednio w płuczce ze stężonym H_2SO_4. Drugi koniec zamykamy korkiem z rurką szklaną do od-



Rys. 194. Otrzymywanie czterochlorku krzemu

prowadzania powstałego czterochlorku krzemu do trzech U-rurek z przewężeniami (Peligot). Pierwszą z tych rurek ochładzamy lodem z wodą, dwie następne zaś — mieszaniną lodu z solą. Odprowadzenie ostatniej rurki zamykamy rurką z chlorkiem wapniowym, chroniącym aparat przed wilgocią powietrza. Zamiast U-rurek można używać chłodnicy wężownicowej z odbieralnikiem chłodzonej lodem z solą.

Rurę z krzemem ogrzewamy do temp. 300—310° (najlepiej 305°, nie wyżej 315°) i przepuszczamy przez nią chlor, regulując jego przepływ tak, aby prawie cały przereagował z krzemem i nie uchodził niezwiązany z rury. W odbieralnikach gromadzi się powoli surowy czterochlorek krzemu zabarwiony na zielonkawo od rozpuszczonego w nim chloru. Po skończonej reakcji otrzymaną ciecz wytrząsamy z odrobiną rtęci, aby usunąć z niej chlor.

Ciecz oddzielamy od osadu i destylujemy w aparacie destylacyjnym dokładnie wysuszonym (używamy korków kauczukowych lub zwykłych). W temp. 56—59° destyluje większa część cieczy; w temp. 145—146° oddestylowuje, w niewielkiej ilości, sześciochlorek krzemu.

Zwykle otrzymujemy trzykrotną ilość czterochlorku krzemu w przeliczeniu na magnez wzięty do redukcji piasku na krzem bezpostaciowy.

Otrzymywanie (II)

$$2FeSi + 7Cl_2 \longrightarrow 2SiCl_4 + 2FeCl_3$$

W rurze aparatu używanego do poprzedniej syntezy umieszczany 100 g suchego, sproszkowanego w moździerzu stalowym lub żeliwnym, ferro-

silicium (50%-owy stop krzemu z żelazem, otrzymywany w skali przemysłowej do celów metalurgicznych przez stapianie w piecu elektrycznym określonej mieszaniny kaolinu, tlenku żelazowego, węgla i wapna palonego). Rurę podgrzewamy tak, jak podano wyżej, i przepuszczamy przez nią powolny strumień suchego chloru (ok. 286 g). W odbieralnikach gromadzi się ciecz, z której usuwamy chlor przez wytrząsanie jej z rtęcią. Znad powstałego osadu zlewamy ciecz i rozdestylowujemy ją. Otrzymujemy zwykle około 108 g czterochlorku krzemu, 6 g sześciochlorku krzemu oraz niewielką ilość wyższych chlorków krzemu.

Analiza. Czterochlorek krzemu oznaczamy miareczkowo. Zatopioną, cienkościenną rurkę szklaną, zawierającą próbkę czterochlorku krzemu, wrzucamy do wody destylowanej i rozgniatamy, a następnie miareczkujemy wytworzony kwas solny 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec czerwieni metylowej. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 4,247 mg $SiCl_4$.

164. Sześciochlorek krzemu *(Silicium hexachloratum)* Si_2Cl_6

[Sześciochlorek dwukrzemu]

$M = 268{,}89$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca, dymiąca na powietrzu ciecz o gęstości 1,58. Wrze w temp. 139° pod ciśnieniem atmosferycznym. Krzepnie w temp. —1°. Pod działaniem wody i alkoholi następuje rozkład.

Powstaje jako produkt uboczny podczas otrzymywania czterochlorku krzemu.

165. Krzemochloroform *(Hydrogenium silico-trichloratum)* $SiHCl_3$

[Trójchlorojednosilan]

$M = 135{,}44$

Własności. Jest to bezbarwna, dymiąca na powietrzu ciecz o gęstości 1,35. Wrze w temp. 31,8° pod ciśnieniem atmosferycznym. Krzepnie (w postaci kryształów) w temp. —126,5°. Ciecz ta miesza się z dwusiarczkiem węgla, czterochlorkiem węgla, chloroformem i benzenem. Pod działaniem wody i alkoholów następuje rozkład.

Otrzymywanie

$$Si + 3HCl \longrightarrow SiHCl_3 + H_2$$

W rurze przyrządu używanego do otrzymywania czterochlorku krzemu umieszczamy 100 g suchego (suszonego w temp. 120°), surowego, bezpostaciowego krzemu lub 200 g sproszkowanego, suchego ferrosilicium (50%). Rurę ogrzewamy do 450—500° (ciemnoczerwonego żaru) i przepuszczamy przez nią powolny strumień suchego chlorowodoru suszonego w płuczkach ze stężonym

kwasem siarkowym. (Rurę z ferrosilicium ogrzewamy nieco słabiej, w temp. 280—300°). Tworzy się krzemochloroform, który przepuszczamy przez rurki Peligota. Pierwszą z nich chłodzimy lodem z wodą, dwie następne — lodem z solą, a ostatnią — acetonowym roztworem stałego dwutlenku węgla. Krzemochloroform można też skraplać przepuszczając go przez wężownicę chłodzoną lodem z solą.

Do odbieralnika przechodzi bezbarwna ciecz, którą oczyszczamy przez destylację. W temp. 35—40° przechodzi krzemochloroform, a następnie, w wyższej temperaturze, nieco czterochlorku krzemu. Ciecz należy destylować ogrzewając kolbę na łaźni wodnej. Ogrzewanie kolby płomieniem może spowodować wybuch. Krzemochloroform można oczyścić przez ponowną destylację zbierając frakcję wrzącą w temp. 35—37°.

Przeciętnie ze 100 g magnezu, użytego do redukcji piasku do krzemu, otrzymujemy 150 g krzemochloroformu.

Krzemochloroform można otrzymać też z innych stopów krzemu z metalami, np.: ze stopu krzemu z miedzią w ilości 80% wraz z 20% czterochlorku krzemu. Można go też otrzymać ze stopu krzemu z wapniem.

Analiza. Krzemochloroform oznacza się podobnie jak czterochlorek krzemu miareczkując go, po zhydrolizowaniu wodą, 0,1n NaOH. 1 ml 0,1n wodorotlenku sodowego odpowiada 4,513 mg $SiHCl_3$.

166. Czterobromek krzemu *(Silicium tetrabromatum)* $SiBr_4$

$M = 347{,}72$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca, silnie dymiąca na powietrzu ciecz o gęstości 2,812 i o współczynniku załamania światła 1,579. Krzepnie w temp. 5°. Wrze w temperaturze 153° pod ciśnieniem atmosferycznym. Pod działaniem wody i alkoholi następuje rozkład.

Otrzymywanie

$$Si + 2Br_2 \longrightarrow SiBr_4$$

Do otrzymywania czterobromku krzemu używamy tego samego aparatu, co do wyrobu czterochlorku krzemu. W rurze szklanej lub kwarcowej umieszczamy 32—34 g suchego, bezpostaciowego, surowego krzemu. Jeden jej koniec łączymy za pomocą korka z boczną rurką kolby destylacyjnej, drugi zaś łączymy z rurkami Peligota. Kolbę destylacyjną umieszczamy na łaźni i zamykamy ją korkiem z wkraplaczem zawierającym suchy brom. Łaźnię, w której znajduje się kolba, ogrzewamy do temp. 70—80° i powoli wkraplamy do kolby brom tak, aby każda kropla przechodziła całkowicie w stan pary. Pary bromu przechodzą do uprzednio ogrzanej rury szklanej, gdzie reagują z krzemem, tworząc czterobromek krzemu. Czterobromek przechodzi do rurek Poligota chłodzonych wodą z lodem, w których skrapla się. Wkraplamy ogółem 320 g bromu.

Z otrzymanego czterobromku krzemu usuwamy rozpuszczone w nim niewielkie ilości bromu przez wytrząsanie cieczy z rtęcią. Po zlaniu znad osadu płynu destylujemy zbierając frakcję wrzącą w 150—157°.

167. Krzemobromoform *(Hydrogenium silico-tribromatum)* $SiHBr_3$

[Trójbromojednosilan]

$M = 268{,}82$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca i dymiąca na powietrzu ciecz o gęstości 2,7. Wrze w temp. 111,8°. Krzepnie w temp. —73,5°. Rozkłada się pod działaniem wody i alkoholi. Związek ten zapala się niekiedy samorzutnie na powietrzu.

Otrzymywanie

$$Si + 3HBr \longrightarrow SiHBr_3 + H_2$$

W rurze aparatu używanego do wyrobu krzemochloroformu umieszczamy 20—30 g suchego, sproszkowanego, technicznego, bezpostaciowego krzemu. Rurę ogrzewamy i w temp. 360—400° przepuszczamy przez nią powolny strumień suchego, czystego bromowodoru. Drugi koniec rury łączymy z odbieralnikiem — kolbką destylacyjną — ochłodzonym do temp. —30° mieszaniną stałego dwutlenku węgla i alkoholu. Rurkę odpływową odbieralnika zaopatrujemy w rurkę z chlorkiem wapniowym do pochłaniania wilgoci. Surowy krzemobromoform, który zbiera się w odbieralniku, poddajemy destylacji frakcyjnej zbierając: 1) frakcję wrzącą do temp. 125° i 2) frakcję wrzącą w granicach 125—154°.

Otrzymane frakcje destylujemy ponownie z kolbki destylacyjnej z kolumną Vigreux, zbierając frakcje wrzące w temperaturach: 64° (SiH_2Br_2), 111,8° ($SiHBr_3$) i 153,4° ($SiBr_4$). Destylację prowadzimy w strumieniu suchego azotu.

Analiza. Krzemobromoform można oznaczać gazometrycznie. W kolbce połączonej z biuretą gazową umieszczamy nadmiar 20%-owego roztworu wodorotlenku potasowego i wrzucamy do niego cienkościenną rurkę, w której zatopiono próbkę krzemobromoformu. Po zakorkowaniu kolbki rozbijamy rurkę z badaną próbką. Krzemobromoform reaguje z wodorotlenkiem potasowym z wydzieleniem wodoru, przy czym z 1 cząsteczki krzemobromoformu wydziela się 1 cząsteczka wodoru. Objętość wodoru odczytujemy na biurecie gazometrycznej.

168. Lit *(Lithium)* Li

$A = 6{,}94$

Własności. Jest to srebrzysty metal o gęstości 0,534; daje się krajać nożem. Topi się w temp. 186°. Wrze w temp. 1336°. Metal ten utlenia się na powietrzu i rozkłada pod wpływem wody i alkoholi z wydzieleniem wodoru.

Otrzymywanie (I)

$$2LiCl \longrightarrow 2Li + Cl_2$$

Lit metaliczny otrzymuje się przez elektrolizę suchego chlorku litowego. Na małą skalę elektrolizę przeprowadza się w dużej zlewce lub parownicy kwarcowej, w której umieszczamy mieszaninę chlorku litowego (54%) i chlorku potasowego (46%). Mieszaninę topimy ogrzewając naczynie na siatce (360—380°). Stop w naczyniu powinien znajdować się 2—3 cm poniżej krawędzi naczynia (aby nie wypełzał z naczynia).

W stopie zanurzamy jeden koniec rury kwarcowej (2—3 cm pod powierzchnię stopu), w której środku umieszczamy pręt żelazny (katoda) połączony z biegunem ujemnym przetwornicy prądu stałego, a następnie umieszczamy płytkę z twardego grafitu (anodę) połączoną z biegunem dodatnim przetwornicy. W obwód włączamy amperomierz, a między elektrodami — wysokooporowy woltomierz. W stopie zanurzamy wreszcie termometr, chroniony od działania stopu gilzą żelazną, z nałożoną na nią gilzą porcelanową. Naczynie kwarcowe możemy pokryć przykrywką z twardej płyty azbestowej z otworami na rurę kwarcową, termometr, elektrodę grafitową. Prócz tego przykrywka ma zamykany otwór służący do wsypywania chlorku litowego oraz wklejoną rurkę szklaną do odprowadzania wydzielanego chloru.

Przez stopioną mieszaninę przepuszczamy prąd elektryczny o napięciu 5,7—7 V tak, aby natężenie jego wynosiło 0,75 ampera na cm^2 katody. Podczas elektrolizy tworzą się małe kuleczki stopionego litu, które po pewnym czasie zbierają się w postaci srebrzystej warstwy we wnętrzu rury kwarcowej, skąd wybieramy lit łyżeczką żelazną i wlewamy do naczynia z czystym olejem parafinowym. Po zebraniu większej ilości litu stapiamy go z czystym olejem parafinowym w tyglu żelaznym, mieszając przy tym pałeczką żelazną. Stopiony lit wlewamy do form żelaznych, a po ochłodzeniu, oczyszczamy jego powierzchnię i przechowujemy go pod benzyną. Elektrolizę prowadzimy w temp. 380°, a w miarę ubywania chlorku litu temperaturę stopu podnosimy do 430°, aby utrzymać go w postaci płynnej. Podczas zmniejszania się objętości stopu uzupełniamy ją dodając chlorku litowego. Wydajność prądu wynosi około 70%.

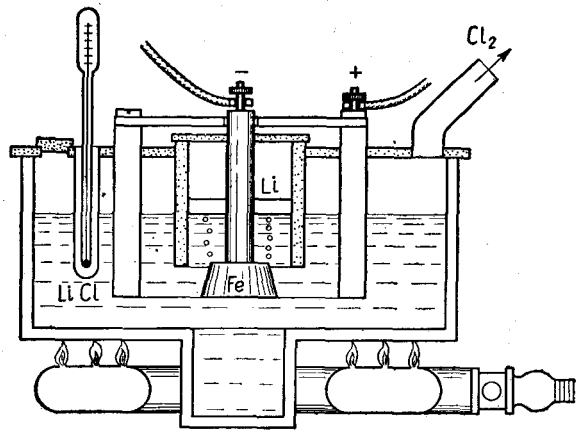
Elektrolizę należy prowadzić w temperaturze możliwie najniższej, w wyższych bowiem temperaturach wydzielony lit niekiedy zapala się. Ponieważ rury kwarcowe często pękają, należy je mieć w zapasie. Po skończonej elektrolizie stop należy przelać z naczynia kwarcowego do żelaznego, w przeciwnym bowiem razie kwarc popęka. Otrzymany lit zawiera zwykle około 2% potasu i nadaje się do syntez organicznych.

Elektrolizę można też prowadzić przy większej gęstości prądu, np. 2,1 ampera na cm^2, lub też prądem wyższego napięcia 110—220 wolt, wtedy przy

dobrym wyregulowaniu prądu nie trzeba stopu ogrzewać, ponieważ ogrzewa go sam prąd elektryczny.

Czysty lit otrzymujemy przez elektrolizę stopu o składzie 85—90% bromku litowego i 10—15% chlorku litowego. Elektrolizę prowadzimy w granicach temperatur od 520° do 606°. Ponieważ wydzielony lit łatwo się zapala, zalewamy go wysokowrzącym olejem mineralnym.

Elektrolizę prowadzi się również w tyglach żelaznych lub miedzianych. Anoda grafitowa znajduje się wtedy wewnątrz długiej rury kwarcowej, służącej do odprowadzania chloru lub bromu. Katoda żelazna umieszczona jest poza rurką kwarcową i lit zbiera się na całej powierzchni tygla. Aby lit nie zapalał się, górną część tygla chłodzimy wężownicą miedzianą, przez którą



Rys. 195. Otrzymywanie litu

przepływa woda. Powierzchnia stopu jest wtedy ścięta i pod tą skorupą gromadzi się lit, który zbieramy po skończonej elektrolizie. Zamiast rury kwarcowej, służącej za diafragmę, można używać rur z porcelany. Rury te jednak łatwiej pękają i lit łatwiej nadżera je.

W warunkach laboratoryjnych można też otrzymywać lit na większą nieco skalę. Wymiary aparatu do elektrolizy stopu chlorków litowego i potasowego muszą być, oczywiście, wielokrotnie większe, jak również o większej mocy muszą być prądnice dostarczające prądu (np. 200—300 amperów 10 woltów).

Jeden z prostszych aparatów do elektrolizy przedstawiony jest na rys. 195. Składa się on z żeliwnego, dużego garnka, którego dno ma w środku wgłębienie wypełnione ubitym chlorkiem potasowym, izolującym od dna katodę znajdującą się nad wgłębieniem. Ściany naczynia najlepiej jest wyłożyć płytkami węglowymi.

W naczyniu umieszczamy mieszaninę chlorków litowego i potasowego w takiej ilości, aby po stopieniu poziom stopionej masy znajdował się kilkanaście centymetrów poniżej krawędzi naczynia. Naczynie jest ogrzewane z boków gazem (palnikami pierścieniowymi) lub elektrycznie (uzwojeniami z drutu nichromowego izolowanymi miką i masą azbestową). W środku naczynia znajduje się przepona — rura z kwarcu (lub z szamotu, porcelany, a nawet żeliwa) zanurzona swym dolnym końcem na kilka do kilkunastu centymetrów w stopie. W środku rury umocowana jest katoda stalowa o kształcie pręta, zakończona rozszerzeniem w postaci ściętego stożka ustawionego podstawą do dołu. Katoda jest wpuszczona głęboko w stop. Wokół przepony i katody znajdują się cztery szerokie płyty z twardego grafitu, zanurzone również głęboko w stopie, stanowiące anody. Naczynie nakryte jest pokrywą z twardej płyty azbestowej posiadającej otwory do wprowadzania płyt grafitowych. Płyty grafitowe wystają nad pokrywę i połączone są szynami miedzianymi z biegunem dodatnim prądnicy. W środku pokrywy znajduje się otwór, przez który przechodzi przepona oraz otwór służący do wprowadzania termometru kwarcowego w gilzach ochronnych z żelaza lub kwarcu. Pokrywa ma poza tym kominek z rury ceramicznej (w ostateczności z żelaznej) do odprowadzania chloru z przestrzeni anodowej i zamykany otwór do wsypywania chlorku litowego w miarę jego ubywania. Podczas elektrolizy otwór przepony również nakryty jest płytą z azbestu.

Elektrolizę mieszaniny dwóch soli prowadzimy w sposób ciągły, dosypując chlorku litowego i, w niewielkiej ilości, chlorku potasowego, w miarę jak powstaje metaliczny lit (i potas). Temperaturę stopu utrzymujemy w granicach 430°. Podczas elektrolizy gęstość prądu na katodzie wynosi 0,75—0,9 ampera na cm^2. Gdy warstwa wydzielonego litu w przestrzeni przeponowej osiągnie grubość 1 cm, przenosimy lit żelazną łyżką do żelaznego tygla i zalewamy olejem parafinowym. Z początku elektrolizy, często nawet przez kilka godzin, w przeponie nie gromadzi się warstwa litu. Lit wydziela się pod postacią kulek, przy czym w czasie wydzielania stop pieni się. Po zmniejszeniu natężenia prądu szybko zaczyna tworzyć się warstwa srebrzystego, ciekłego litu.

Jeśli następuje żarzenie wokół anod grafitowych, prąd przerywamy na chwilę, a następnie włączamy go ponownie.

Elektrolizę prowadzimy tak długo, aż wskutek zmian składu mieszaniny chlorków temperatura topnienia mieszaniny podniesie się znacznie. Wylewamy wówczas stop z aparatu i napełniamy nową porcją.

Stop i odpadki oczyszczamy (rozpuszczamy w wodzie, wytrącamy zanieczyszczenia wodorotlenkiem potasowym, sączymy, zobojętniamy kwasem solnym, odparowujemy, dopełniamy go do 46% chlorkiem litowym i topimy) i używamy do nowej elektrolizy. Średnio na 1 kg metalicznego litu zużywamy 34,84 kilowatogodzin.

Otrzymywanie (II)

$$2LiOH + 2Mg \longrightarrow 2Li + 2MgO + H_2$$

W żelaznej retorcie, zaopatrzonej w tubus i połączonej z odbieralnikiem żelaznym chłodzonym zewnątrz wodą, umieszczamy suchy, sproszkowany wodorotlenek litowy, dodajemy magnezu metalicznego w kawałkach i silnie prażymy w piecu koksowym lub elektrycznym. Zachodzi energiczna reakcja. Wytworzony lit destylujemy do odbieralnika.

Zamiast wodorotlenku litowego można używać węglanu. Otrzymany lit zawiera wtedy zawsze nieco węglika litowego.

Lit można również otrzymać przez prażenie w retorcie żelaznej węglanu litowego (2 części) z glinem (1 część). Dwie ostatnie metody nie znalazły jednak większego zastosowania.

Analiza. Głównym zanieczyszczeniem litu jest potas. Zawartość jego obliczamy z gęstości litu, mierzonej w piknometrze wypełnionym benzyną o znanym ciężarze gatunkowym. Potas możemy w licie oznaczyć również metodami chemicznymi. Po rozpuszczeniu próbki litu w wodzie powstaje wodorotlenek litu, który miareczkujemy 0,1n HCl wobec fenoloftaleiny.

169. Wodorek litowy *(Lithium hydrogenatum)* LiH

$M = 7{,}95$

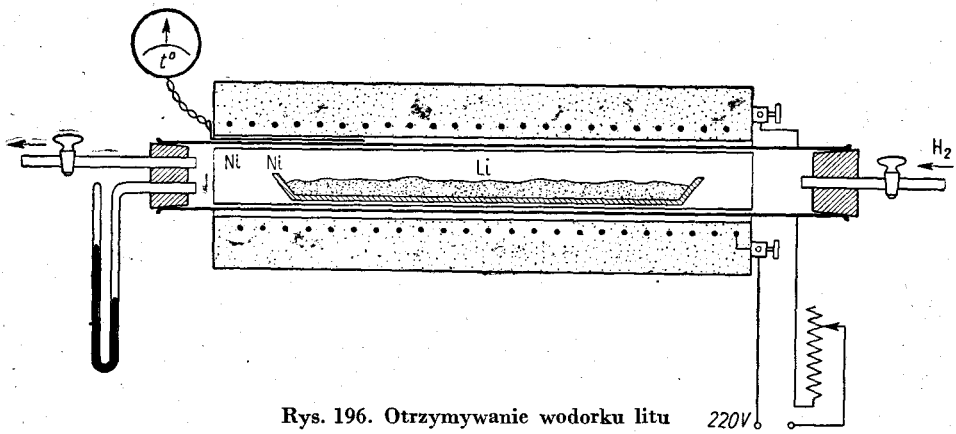
Własności. Jest to biała, twarda masa, dająca się proszkować, o gęstości 0,82. Topi się w temp. 680°. Rozkłada się pod wpływem wody i alkoholi z wydzieleniem wodoru.

Otrzymywanie

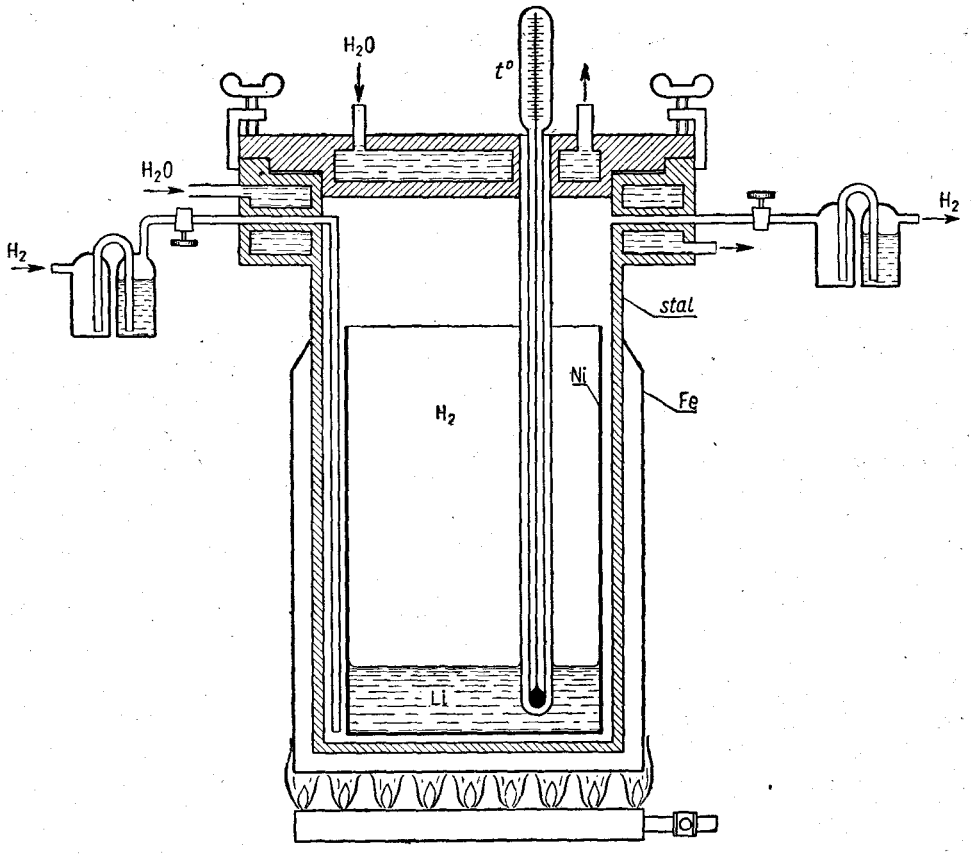
$$2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$$

W łódkach niklowych lub ze stali kwasoodpornej (rys. 196) umieszczamy lit osuszony bibułą i pocięty na małe kawałki. Łódki wkładamy do cienkościennej rury ze stali kwasoodpornej, którą umieszczamy z kolei w rurze kwarcowej lub ze szkła trudno topliwego. Tę ostatnią rurę wkładamy do pieca ogrzewanego elektrycznie. Oba jej końce zamykamy korkami z rurkami szklanymi, zaopatrzonymi w krany szklane. Jedną z tych rurek łączymy z manometrem rtęciowym, pokazującym ciśnienie panujące wewnątrz rury, a następnie z kranem szklanym pompy próżniowej. Przez drugą rurkę doprowadzamy do rury suchy, czysty wodór.

Do syntezy używamy najczęściej wodoru elektrolitycznego z butli stalowej. Zawarte w nim ślady tlenu usuwamy przepuszczając wodór przez płyn Fiesera lub przez rurę ze szkła trudno topliwego, w której znajduje się zwitek gęstej, zredukowanej siatki miedzianej ogrzanej do ciemnego żaru. Następnie



Rys. 196. Otrzymywanie wodorku litu



Rys. 197. Otrzymywanie wodorku litu

gaz suszyły przepuszczając go przez dwie płuczki ze stężonym kwasem siarkowym, przez wieżę z chlorkiem wapniowym, U-rurkę z pumeksem i pięciotlenkiem fosforu, a następnie przez cztery duże U-rurki napełnione cienkimi kawałkami sodu metalicznego.

Rurę z litem napełniamy wodorem, po uprzednim przepuszczeniu przez nią strumienia wodoru (kilkanaście minut) w celu usunięcia śladów tlenu. Następnie łączymy rurę z pompą próżniową (wodną) i tak regulujemy dopływ wodoru, aby panowało w niej ciśnienie 450—550 mmHg. Ogrzewamy rurę powoli do temp. 520—530°. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja łączenia się wodoru z litem. W miarę zużywania wodoru dopuszczamy go tak, aby w rurze panowało stale ciśnienie 450—550 mmHg; pod ciśnieniem wyższym reakcja zachodzi zbyt gwałtownie.

Gdy szybkość łączenia się wodoru z litem, mierzona szybkością przepływu wodoru przez płuczki z kwasem siarkowym, maleje, rurę ogrzewamy do temp. 650° i doprowadzamy wodór tak długo, aż lit przestanie absorbować wodór (ciśnienie pod koniec reakcji dochodzi do 760 mmHg). Następnie rurę chłodzimy w powolnym strumieniu wodoru. Wydajność wodorku litu wynosi 95%. Lit nadżera rury szklane, a nawet rury kwarcowe, nie należy go więc ogrzewać bezpośrednio w tych rurach. Lit i wodorek litu nie nadżerają rur stalowych.

Na skalę większą wodorek litu otrzymuje się w sposób podobny, lecz w autoklawie stalowym z mieszadłem, manometrem sprężynowym i z wentylami do doprowadzania wodoru i do łączenia autoklawu z pompą próżniową (rys. 197). Część górna autoklawu chłodzona jest wodą. Do autoklawu wstawiamy, we wkładce ze stali, suchy, rozdrobniony lit. Autoklaw zamykamy, napełniamy go suchym wodorem, po uprzednim przepuszczeniu wodoru w celu usunięcia śladów powietrza, a następnie, manipulując wentylami próżni i dopływu wodoru, napełniamy go wodorem pod ciśnieniem 450—550 mmHg i stopniowo podgrzewamy elektrycznie lub gazem do temp. 530°. Po rozpoczęciu reakcji powoli doprowadzamy wodór do autoklawu, aby ciśnienie w nim było nie wyższe niż 550 mmHg. Po nasyceniu litu wodorem pod tym ciśnieniem, nasycamy go pod ciśnieniem atmosferycznym, grzejąc autoklaw do temp. 680°. Autoklaw studzimy w strumieniu suchego wodoru. Otrzymany wodorek litu proszkujemy i przesiewamy przez sito, najlepiej w atmosferze suchego azotu. Podczas rozcierania i przesiewania wodorek litu niekiedy zapala się samorzutnie

Analiza. Czysty wodorek litu, nie zawierający litu metalicznego, nie rozpuszcza się w ciekłym amoniaku i nie barwi go na niebiesko.

Zawartość wodoru w preparacie oznacza się gazometrycznie, działając na próbkę wodą i mierząc wydzielany wodór. Z cząsteczki wodorku litu tworzy się cząsteczka wodoru. Wodorotlenek litu, powstały w wyniku działania wody na wodorek litowy, oznacza się acydymetrycznie, miareczkując go 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. Z obu analiz możemy obliczyć ilość wodorku litowego i litu metalicznego w badanej próbce.

170. Wodorek litowo-borowy *(Lithium boro-hydrogenatum)* $LiBH_4$

$M = 21{,}79$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w eterze, czterohydrofuranie, bezwodnym etanolu. Pod wpływem wody i wysokiej temperatury (250°) rozkłada się.

Otrzymywanie (I)

$$NaBH_4 + LiCl \longrightarrow LiBH_4 + NaCl$$

Do 37,9 g sproszkowanego wodorku sodowo-borowego dodajemy bezwodnego etanolu, ochładzamy lodem z solą do temp. −10°, aż wodorek rozpuści się. Do otrzymanego roztworu, chłodzonego lodem z solą, mieszając, stopniowo dodajemy 42,4 g bezwodnego chlorku litowego (w temp. −10°) w niewielkiej ilości bezwodnego etanolu, uważając, aby temperatura roztworu przez cały czas reakcji nie była wyższa od −10°. Roztwór pozostawiamy na trzy godziny w tej temperaturze i odsączamy wytrącony chlorek sodowy, najlepiej za pomocą wkładki filtracyjnej z gęstą (Schott G 4—5) płytką ze szkła porowatego, połączoną z kolbką ssawkową, w której jest wytwarzana próżnia za pomocą pompy próżniowej. Otrzymany przesącz jest etanolowym roztworem mieszaniny składającej się z 85—90% wodorku litowo-borowego i 10—15% wodorku sodowo-borowego.

Roztwór ten używamy do reakcji chemicznych. Jest on trwały przez kilka dni, gdy przechowujemy go w lodówce w temperaturze około 0°.

Otrzymywanie (II)

$$KBH_4 + LiCl \longrightarrow LiBH_4 + KCl$$

W kolbce o trzech szyjkach, zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym z uszczelnieniem rtęciowym, termometr oraz rurkę z kawałkami metalicznego sodu dla ochrony przed wilgocią powietrza, umieszczamy 15,1 g sproszkowanego wodorku potasowo-borowego, a następnie zalewamy go 150 ml czterohydrofuranu oddestylowanego znad sodu. Roztwór mieszamy i stopniowo, chłodząc kolbę lodem, dodajemy 15,4 g bezwodnego sproszkowanego chlorku litowego, bacząc, aby temperatura cieczy nigdy nie przekroczyła 20°. Ciecz mieszamy jeszcze przez osiem godzin w temperaturze pokojowej, po czym, za pomocą urządzenia filtracyjnego, podanego w poprzedniej metodzie, odsączamy wytrącony chlorek potasowy, który przemywamy 10 ml czterohydrofuranu. Ogółem otrzymujemy około 178 ml płynu, w którym na każde 1,34 gramodrobiny wodorku litowo-borowego znajduje się około 0,8 gramodrobiny chlorku litowego. Wydajność reakcji około 91%. Otrzymany płyn używamy do reakcji chemicznych.

Otrzymany roztwór możemy zagęścić w próżni, w strumieniu suchego

azotu, aż do zawartości 5—6 gramodrobin w litrze. Możemy go też odparować w próżni do suchości, a pozostałość wysuszyć przez godzinę w próżni w temp. 100—120°.

Z pozostałości można wyekstrahować wodorek litowo-borowy eterem, wyciąg odsączyć i zagęścić go do pojawienia się kryształów.

Wodorek litowo-borowy można wytrącić w postaci połączenia z dwuoksanem o wzorze $LiBH_4C_4H_8O_2$. W tym celu 100 ml dwuoksanu oddestylowanego znad sodu zadajemy 54 ml roztworu 8,9 g wodorku litowo-borowego w czterohydrofuranie. Wytrąca się osad, który po ośmiu godzinach odsączamy i suszymy w atmosferze suchego azotu. Wydajność około 43 g.

Wodorek litowo-borowy można też otrzymać dodając roztworu trójfluorku boru w eterze do silnie chłodzonej (i silnie mieszanej) mieszaniny wodorku litowego i eteru. Dodawanie prowadzimy tak długo, aż z mieszaniny zacznie wydzielać się gaz borowodór (B_2H_6). Zachodzącą reakcję można przedstawić za pomocą wzorów:

$$4LiH + BF_3 \longrightarrow LiBH_4 + 3LiF$$

i

$$2LiBH_4 + BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiF$$

Po reakcji ciecz sączy się i odparowuje w strumieniu suchego azotu.

Wodorek litowo-borowy otrzymujemy również z borowodoru B_2H_6. W rurze chłodzonej skroplonym powietrzem umieszczamy 1 gramocząsteczkę sproszkowanego wodorku litowego rozpuszczoną w pięćdziesięciokrotnej ilości suchego eteru i doprowadzamy 1 gramocząsteczkę borowodoru. Rurę zatapiamy, mieszamy jej zawartość i pozostawiamy na trzy godziny w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewamy przez dwie godziny w temp. 40°. Po otwarciu rury ciecz sączymy i odparowujemy w próżni. Wydajność około 90%. Metoda nieco niebezpieczna, nastąpić bowiem może rozerwanie rury szklanej.

171. Wodorek litowo-glinowy *(Lithium-aluminium hydrogenatum)* $LiAlH_4$

$$M = 37{,}94$$

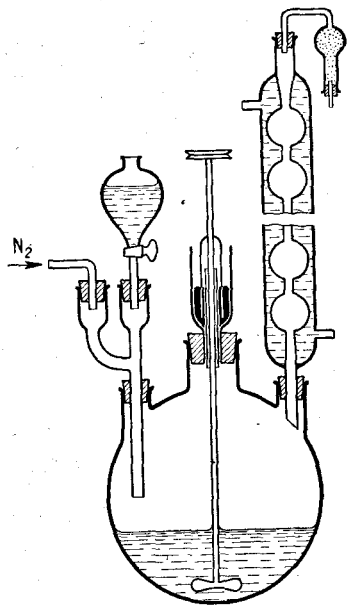
Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek. Rozpuszcza się w eterze dwuetylowym (25—30%), czterohydrofuranie (13%), eterze dwu-n-butylowym (2%), dwuoksanie (0,1%) i eterze dwuetylowym glikolu etylenowego. Nie rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i eterze naftowym.

Woda i alkohole rozkładają go z wydzieleniem wodoru. W temp. 120—150° następuje rozkład z wytworzeniem glinu, wodoru i wodorku litowego. Rozkład ten jest zupełny w temperaturze 220°. Rozcierany na powietrzu często zapala się.

Otrzymywanie (I)

$$4LiH + AlCl_3 \longrightarrow LiAlH_4 + 3LiCl$$

W kolbie o trzech szyjkach (rys. 198) zaopatrzonych w mieszadło (z uszczelnieniem rtęciowym) o napędzie elektrycznym, chłodnicę zwrotną (zamkniętą rurką z pięciotlenkiem fosforu, chroniącą od wilgotności powietrza) i nasadkę dwudrożną z osadzonym w niej wkraplaczem i rurką do doprowadzania suchego azotu, umieszczamy 23,5 g drobno sproszkowanego (w atmosferze azotu) wodorku litu, 3,05 g wodorku litowo-glinowego i 30 ml bezwodnego (destylowanego znad sodu) eteru dwuetylowego. Kolbę napełniamy suchym azotem, zawiesinę mieszamy energicznie i dodajemy do niej 200 ml bezwodnego eteru.



Rys. 198. Otrzymywanie wodorku litowo-glinowego

Następnie umieszczamy we wkraplaczu przezroczysty roztwór 71,2 g świeżo przesublimowanego bezwodnego chlorku glinowego w 300 ml bezwodnego eteru. Początkowo wkraplamy niewielką ilość tego roztworu, po czym podgrzewamy kolbę na łaźni wodnej tak długo, aż zacznie się reakcja i ciecz będzie wrzała po przerwaniu ogrzewania. Następnie stopniowo wkraplamy, podczas ciągłego mieszania, resztę roztworu chlorku glinowego tak, aby roztwór wrzał spokojnie, a eter nie gromadził się w nadmiernej ilości w chłodnicy zwrotnej. Po wkropleniu roztworu i po ustaniu reakcji roztwór mieszamy i ogrzewamy na łaźni wodnej tak, aby wrzał przez kilka godzin, aż ilość osadu nie będzie nadal zmniejszała się.

Roztwór pozostawiamy w kolbie do osadzenia się osadu (z nadciśnieniem azotu), po czym zlewamy go znad osadu przez syfon szklany, założony w miejsce wkraplacza. Resztę cieczy odsączamy od osadu przez lejek ze szkła porowatego w atmosferze azotu. Otrzymany roztwór po oznaczeniu w nim zawartości wodorku litowo-glinowego używamy do reakcji lub odpędzamy z niego eter i suszymy pozostałość w próżni w temp. 70°. Wydajność około 20,4 g.

Podczas odparowywania roztworu wodorku do suchości możliwe są eksplozje.

Reakcja między wodorkiem litowym i chlorkiem glinowym nie zachodzi samorzutnie; do rozpoczęcia jej potrzebna jest pewna ilość wodorku litowo-glinowego (około 5—10%). Jeżeli nie mamy gotowego wodorku litowo-gli-

nowego, możemy otrzymać go szybko z wodorku litowego i chlorku glinowego, przy dużym nadmiarze wodorku litowego. W tym celu ogrzewamy 3 g wodorku litowego w 12 ml bezwodnego eteru z 3 g bezwodnego chlorku glinowego. Po zakończeniu reakcji płyn wlewamy do ogólnej ilości mieszaniny wodorku litu i eteru.

Otrzymywanie (II)

W tej metodzie używamy aparatury opisanej w metodzie pierwszej.

W kolbie umieszczamy 7 g sproszkowanego wodorku litowego i zalewamy 50 ml bezwodnego, uprzednio przedestylowanego znad sodu, dwuoksanu. Do zawiesiny, mieszanej energicznie w atmosferze suchego azotu, dodajemy 100 ml dwuoksanu i 15,96 g bezwodnego, świeżo przesublimowanego i sproszkowanego chlorku glinowego. Roztwór mieszamy i ogrzewamy w temp. 50°, a następnie gotujemy go przez 1/2 godz, dodajemy 135 ml suchego eteru, mieszamy i ponownie gotujemy przez 3 godz. Następnie roztwór sączymy i odparowujemy do sucha; najpierw eter pod ciśnieniem atmosferycznym, po czym dwuoksan w próżni. Pozostałość suszymy w próżni w temp. 70°.

Otrzymywanie (III)

$$4LiH + AlBr_3 \longrightarrow LiAlH_4 + 3LiBr$$

W kolbie aparatu opisanego w metodzie I umieszczamy 33 g rozdrobnionego wodorku litowego (nie sproszkowanego jak w metodzie z chlorkiem glinowym) i 50 ml suchego eteru. Płyn mieszamy w atmosferze suchego azotu i powoli wlewamy roztwór 266,7 g bezwodnego bromku glinowego w 800 ml suchego eteru, podgrzewając początkowo płyn do wrzenia, a gdy rozpocznie się reakcja, przerywamy ogrzewanie i wlewamy roztwór bromku glinowego tak, aby płyn wrzał spokojnie i eter nie gromadził się w chłodnicy zwrotnej. Po wlaniu bromku glinowego i po zakończeniu samorzutnej reakcji roztwór mieszamy i gotujemy przez kilka godzin tak długo, aż wodorek litowy przestanie się rozpuszczać. Roztwór odstawiamy do wytrącenia się osadu, po czym zlewamy go znad osadu, a resztę cieczy odsączamy od osadu przez sączek ze szkła porowatego, przemywając eterem. Otrzymany roztwór wodorku litowo-glinowego dopełniamy do objętości 1000 ml suchym eterem. Otrzymujemy roztwór (około jednomolarny) wodorku litowo-glinowego zawierający bromek litowy. Związek ten używamy do syntez chemicznych.

Analiza. Zawartość wodorku litowo-glinowego w roztworze eterowym oznaczamy gazometrycznie. Próbkę cieczy umieszczamy w kolbce połączonej z biuretą gazową. Do kolbki wstawiamy probóweczkę z niewielką ilością wody. Po wymieszaniu wody z cieczą tworzy się wodór w ilości jednej cząsteczki z jednej cząsteczki wodorku. Objętość wodoru odczytujemy na biurecie gazowej. Ponieważ wodór ten zawiera pary eteru i pary wody, objętość jego należy więc zredukować, obliczając prawdziwą jego prężność po odjęciu od niej prężności par wody i eteru w danej temperaturze otoczenia.

Prężność nasyconych par eteru dwuetylowego w różnych temperaturach

Temperatura °C	Prężność mmHg	Temperatura °C	Prężność mmHg	Temperatura °C	Prężność mmHg
0	185,3	10	291,7	20	442,2
5	233,2	15	360,7	25	537,0
				30	647,3

1 ml wydzielonego wodoru (w temp. 0° i pod ciśn. 760 mmHg) odpowiada 0,4236 mg wodorku litowo-glinowego.

Inna metoda analizy polega na zadaniu wodorku litowo-glinowego wodą i oznaczaniu powstałego wodorotlenku glinowego przez miareczkowanie go 0,1n kwasem solnym wobec czerwieni fenolowej lub czerwieni metylowej.

Gazometrycznie można też oznaczać wodorek litowo-glinowy odparowując próbkę roztworu eterowego w temp. 60° i ogrzewając ją po odparowaniu w tej temperaturze przez 3 min. Pozostałość zalewamy eterem dwu-n-butylowym i dodajemy do powstałego roztworu mieszaninę o składzie 1 cz. wody i 4 cz. dwuoksanu, po czym mierzymy wytworzony wodór.

Wodorek litowo-glinowy można też oznaczać jodometrycznie. Ilość eterowego roztworu tego związku odpowiadającą 1 milimolowi $LiAlH_4$ szybko wlewamy, mieszając, do 20 ml 0,4n roztworu jodu w benzenie. Po wymieszaniu dodajemy nieco wody i zakwaszamy kilkoma kroplami kwasu octowego. Nadmiar jodu miareczkujemy 0,1n roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi, silnie wytrząsając. 1 ml 0,4n roztworu jodu, związanego przez wodorek litowo-glinowy, odpowiada 2,794 mg wodorku litowo-glinowego.

172. Wodorotlenek litowy *(Lithium hydroxydatum)* LiOH

M = 23,95

Własności. Jest to bezbarwna, krystaliczna substancja o gęstości 2,54. Topi się w temp. 450°. Rozkłada się do tlenku podczas silnego prażenia. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 12,7 g tego związku, a w temp. 100° — 17,6 g. Rozpuszcza się słabo w etanolu. Tworzy krystaliczną sól uwodnioną $LiOH \cdot H_2O$ o $M = 41,96$.

Gęstość wodnych roztworów wodorotlenku litowego w temp. 20°

% LiOH	Gęstość	% LiOH	Gęstość
1	1,0102	6	1,0650
2	1,0217	8	1,0862
4	1,0437	10	1,1072

Otrzymywanie

$$Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow 2LiOH + BaSO_4$$

W zlewce umieszczamy gorący, uprzednio przesączony, roztwór 128 g jednowodnego siarczanu litowego w 500 ml destylowanej wody. Ciecz pod-

grzewamy do wrzenia i wlewamy do niej gorący, uprzednio przesączony, roztwór 315,5 g ośmiowodnego wodorotlenku barowego, mieszając i gotując. Powstaje osad siarczanu barowego. Próbkę cieczy badamy na obecność jonów siarczanowych chlorkiem barowym oraz na obecność jonów barowych rozcieńczonych kwasem siarkowym.

Do roztworu dodajemy ostrożnie kroplami, mieszając, roztworu siarczanu litowego lub wodorotlenku barowego tak długo, aż roztwór nie zawiera wolnych jonów barowych lub siarczanowych. Roztwór sączymy na gorąco i zagęszczamy w atmosferze powietrza pozbawionego dwutlenku węgla (przepuszczonego przez wieżę z wapnem sodowanym) do pojawienia się kryształów, po czym ochładzamy, odsączamy kryształy jednowodnego wodorotlenku litowego, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy w strumieniu powietrza pozbawionego dwutlenku węgla. Kryształy suszone w temp. 115° tracą cząsteczkę wody i przechodzą w bezwodny wodorotlenek litowy. Przez zagęszczenie ługów pokrystalicznych otrzymujemy nowe porcje tego związku. Wodorotlenek litowy nie zawierający śladów krzemionki otrzymujemy przez odparowywanie roztworu w naczyniu srebrnym.

Do otrzymywania wodorotlenku litowego zamiast wodorotlenku barowego można też użyć czystego wodorotlenku wapniowego. Otrzymany produkt jest wówczas mniej czysty.

Analiza. Wodorotlenek litowy oznaczamy acydymetrycznie miareczkując jego wodny roztwór 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n kwasu solnego odpowiada 2,395 mg wodorotlenku litowego.

Roztwór wodny tego związku nie powinien dawać reakcji na siarczany, chlorki, bar, wapń, metale ciężkie, arsen, amoniak, sód i potas.

173. Chlorek litowy *(Lithium chloratum)* LiCl

$M = 42{,}4$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, silnie higroskopijne; gęstość 2,068. Topi się w temp. 613°. Wrze w temp. 1353°. W 100 ml etanolu w temp. 25° rozpuszcza 2,48 g tego związku, w 100 ml metanolu — 5,2 g, w 100 ml acetonu — 3,94 g. Związek ten rozpuszcza się również nieco w eterze.

Rozpuszczalność chlorku litowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura °C	% LiCl	Temperatura °C	% LiCl	Temperatura °C	% LiCl
0	67	30	84,5	60	103
10	72	40	90,5	80	115
20	78,5	50	97	100	127,5

Gęstość wodnych roztworów chlorku litowego w temp. 20°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0041	12	1,0675	28	1,1658
2	1,0099	14	1,0792	32	1,1947
4	1,0215	16	1,0910	36	1,224
6	1,0330	18	1,1029	40	1,254
8	1,0444	20	1,1150	42	1,269
10	1,0559	24	1,1399		

Otrzymywanie (I)

$$Li_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2LiCl + CO_2 + H_2O$$

Mieszamy 100 g węglanu litowego z 300 g wody destylowanej. Płyn mieszamy i stopniowo dodajemy do niego 400 ml 25%-owego kwasu solnego. Wydziela się dwutlenek węgla, a węglan litowy przechodzi do roztworu. Po rozpuszczeniu się go dodajemy niewielką ilość węglanu litowego bądź kwasu solnego ogrzewając roztwór do wrzenia tak, aby jego odczyn był obojętny. Otrzymany roztwór sączymy i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu sączymy kryształy chlorku litowego ($LiCl \cdot 2H_2O$; przekrystalizowane z etanolu dają $LiCl \cdot H_2O$). Wydajność około 115 g.

Chlorek litowy z trudem oddaje wodę krystalizacyjną. Aby ją usunąć, chlorek litowy ogrzewamy do ciemnego żaru w strumieniu suchego chlorowodoru lub mieszamy go z 20%-owym chlorkiem amonowym, prażymy i odpędzamy z niego chlorek amonowy.

Otrzymywanie (II)

Na skalę techniczną chlorek litowy otrzymuje się: z minerału trifilitu (Triphylite) — fosforanu litowego, zawierającego żelazo i mangan. Zmielony minerał zalewa się wodą królewską i odparowuje, dodając kwasu solnego dotąd, aż zostanie usunięty cały kwas azotowy. Suchą pozostałość ekstrahuje się gorącą wodą i dodaje do powstałego roztworu nadmiaru gęstego mleka wapiennego. Roztwór sączy się i wytrąca z niego zanieczyszczenia węglanem amonowym i amoniakiem, po czym sączy i odparowuje, a następnie praży, aby odpędzić sole amonowe. Suchą pozostałość ekstrahuje się mieszaniną o składzie: 2 cz. absolutnego etanolu, 1 cz. suchego eteru, w której rozpuszcza się chlorek litowy. Otrzymany roztwór odparowuje się, pozostałość ponownie ekstrahuje mieszaniną etanolu i eteru i odparowuje do sucha. Czynności te powtarzamy tak długo, aż otrzymamy czysty chlorek litowy, barwiący płomień na kolor ciemnoczerwony.

Analiza. Chlor w próbce chlorku litowego oznaczamy argentometrycznie. 1 ml 0,1n azotanu srebrowego odpowiada 4,24 mg LiCl.

W parowniczce platynowej umieszczamy próbkę 0,1 g chlorku litowego (nie zawierają-

cego potasowców), 0,1 g krzemionki i 1—2 ml czystego 40%-owego kwasu fluorowodorowego. Ciecz odparowujemy do suchości, a pozostałość Li_2SiF_6 suszymy przez 1—2 godz w temp. 120° i ważymy (ciężar osadu pomnożony przez 0,08901 daje ciężar litu).

Osad możemy również zadać 10 g wody, ogrzać, dodać 10—25 ml 4n obojętnego roztworu chlorku wapniowego, pogotować kilka minut i otrzymany roztwór miareczkować 0,1n wodorotlenkiem potasowym wobec purpury bromokrezolowej. 1 ml 0,1n KOH odpowiada 0,347 mg litu.

Chlorek litowy powinien rozpuszczać się bez wytrącania osadu (KCl i KCl) w 10-krotnej ilości bezwodnego etanolu. Roztwór wodny soli nie powinien dawać osadów z azotanem barowym (SO_4), rozcieńczonym roztworem węglanu amonowego (Ca) i nie powinien ciemnieć z siarkowodorem (metale ciężkie).

174. Bromek litowy *(Lithium bromatum)* LiBr

$M = 86{,}86$

Własności. Tworzy bezbarwne, silnie higroskopijne kryształy; gęstość 3,464. Topi się w temp. 547°. Wrze w temp. 1265°. Rozpuszcza się w etanolu i eterze. Z wodą tworzy krystaliczną sól dwuwodną o wzorze $LiBr \cdot 2H_2O$. W 100 g wody rozpuszcza się: w temp. 0° 143 g tej soli, w 10° — 166 g, w 20° — 177 g, w 30° — 191 g i w 40° — 205 g.

Gęstość wodnych roztworów bromku litowego w temp. 20°
[w 100 g wody rozpuszcza się G g LiBr]

G %	Gęstość	G %	Gęstość	G %	Gęstość
1	1,0055	10	1,0746	22	1,1806
2	1,0128	12	1,0910	26	1,2205
4	1,0277	14	1,1079	30	1,2629
6	1,0429	16	1,1253	35	1,3204
8	1,0585	18	1,1432	40	1,3836
				45	1,4535

Otrzymywanie (I)

$$Li_2CO_3 + 2HBr \longrightarrow 2LiBr + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 115 g węglanu litowego i 300 ml destylowanej wody, mieszamy i dodajemy, podgrzewając, 100 g 25%-owego kwasu bromowodorowego. Roztwór ogrzewamy tak długo, aż przestanie się wydzielać dwutlenek węgla. Roztwór powinien reagować słabo kwaśno na lakmus. Jeśli nie wykazuje tej reakcji, dodajemy do niego nieco węglanu litowego lub kwasu bromowodorowego. Otrzymany roztwór sączymy, odparowujemy do suchości i suszymy w temp. 120°. Wydajność ok. 270 g.

Otrzymywanie (II)

$$Fe_3Br_8 + 4Li_2CO_3 + xH_2O \longrightarrow 8LiBr + Fe_3O_4 \cdot xH_2O + 4CO_2$$

100 g opiłków żelaznych zalewamy w zlewce 1000 ml wody. Puszczamy w ruch zainstalowane w zlewce mieszadło i z wkraplacza, zawierającego 251 g czystego bromu, przez zanurzoną w wodzie kapilarę wkraplamy, stopniowo, do zlewki brom. Roztwór w zlewce nagrzewa się, żelazo rozpuszcza się, przy czym powstaje zielony bromek żelazawy. Po wkropleniu 3/4 ilości bromu zielony roztwór odsączamy od nadmiaru żelaza, a przesącz z powrotem umieszczamy w zlewce i wkraplamy resztę bromu. Roztwór przybiera zabarwienie brunatne; ogrzewamy go do wrzenia i dodajemy małymi porcjami 124—128 g węglanu litowego tak długo, aż cała ilość żelaza wytrąci się pod postacią ciemnego, uwodnionego tlenku. Gdy przesącz w płynie nie zawiera już żelaza, odsączamy osad i przemywamy go wrzącą wodą. Przesącz zobojętniamy kwasem bromowodorowym (na lakmus) i odparowujemy do sucha. Uzyskujemy wydajność teoretyczną. Bromek litowy można oczyścić przez krystalizację z mieszaniny etanolu z eterem.

Analiza. Brom w bromku litowym oznaczamy argentometrycznie. 1 ml 0,1n azotanu srebrowego odpowiada 8,686 mg LiBr. Lit oznaczamy w nim metodą podaną przy chlorku litowym.

Roztwór bromku litowego zakwaszony kwasem siarkowym: nie powinien tworzyć bromu dającego się ekstrahować chloroformem (BrO_3), zadany chlorkiem żelazowym nie powinien niebieszczyć skrobi (J), nie powinien ciemnieć od siarkowodoru (metale ciężkie), nie powinien mętnieć od azotanu barowego (SO_4) lub kwasu siarkowego (Ba) oraz nie powinien niebieszczyć od żelazocyjanku potasowego (Fe).

175. Amidek litowy *(Lithium amidatum)* $LiNH_2$

$M = 22{,}96$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,178. Topi się w temp. 390°. Wrze w temp. 430°. Rozkłada się pod wpływem wody i alkoholi. W rozpuszczalnikach organicznych nie rozpuszcza się.

Otrzymywanie (I)

$$2Li + 2NH_3 \longrightarrow 2LiNH_2 + H_2$$

W żelaznej kolbie, do syntezy amidku sodowego, umieszczamy suchy lit pokrojony na drobne kawałki. Kolbkę zamykamy korkiem z osadzonymi w nim dwiema rurkami z termometrem. Przez jedną z nich doprowadzamy powolny strumień suchego amoniaku, podgrzewamy kolbę i obserwujemy temperaturę wnętrza kolby. W pewnym momencie zaczyna się egzotermiczna reakcja. Zawartość kolby szybko nagrzewa się. Gaz uchodzący z kolby rurką odprowadzającą jest wodorem. Próbki jego nie rozpuszczają się w wodzie. Po ustaniu burzliwej reakcji kolbę ogrzewamy do temp. 400° i przepuszczamy przez nią amoniak, wstrząsając od czasu do czasu, do chwili, aż uchodzić będzie tylko amoniak (rozpuszcza się w wodzie). Po skończonej reakcji stop

wylewamy na płytę żelazną i, po ochłodzeniu, kruszymy go na kawałki, które najlepiej jest przechowywać pod bezwodnym toluenem (toluenem destylowanym znad sodu).

Otrzymywanie (II)

Amidek litowy można otrzymać również z litu metalicznego i ciekłego bezwodnego amoniaku w sposób podobny jak amidek sodowy.

Analiza. Amidek litowy zawiera zwykle niewielkie ilości litu metalicznego. Analizę przeprowadza się w sposób następujący. Odważamy próbkę około 0,1 g tego związku i zatapiamy ją w szklanej rurce cienkościennej, którą wrzucamy do wody i rozgniatamy. Amidek burzliwie reaguje z wodą tworząc wodorotlenek litowy i amoniak. W otrzymanym roztworze amoniak oznaczamy bądź oddestylowując go z parą wodną do nadmiaru 0,1n kwasu solnego i miareczkując nadmiar kwasu 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec czerwieni metylowej, bądź miareczkując go metodą formalinową. 1 ml 0,1n kwasu solnego odpowiada 2,296 mg amidku litowego. W cieczy, po odpędzeniu amoniaku, oznaczamy wodorotlenek litowy miareczkując go 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 0,694 mg litu. Na podstawie obu tych analiz obliczamy zawartość amidku litowego i litu metalicznego w badanej próbce.

176. Siarczan litowy *(Lithium sulfuricum)* Li_2SO_4

$M = 109{,}94$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,221. Topi się w temp. 860°. Nie rozpuszcza się w etanolu, acetonie i eterze. Z wodą tworzy krystaliczną sól jednowodną o wzorze $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ($M = 127{,}96$; bezbarwne kryształy o gęstości 2,06, które w temp. 130° tracą wodę krystalizacyjną). W 100 g wody rozpuszcza się: w temp. 0° — 26,1 g soli bezwodnej, w temp. 20° — 34,6 g soli jednowodnej, a w temp. 100° — 23 g soli bezwodnej i 29,5 g soli jednowodnej.

Otrzymywanie

$$Li_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Li_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Do 490 g 20%-owego kwasu siarkowego dodajemy porcjami, mieszając, 73,9 g węglanu litowego. Roztwór pieni się wskutek powstawania CO_2. Pod koniec dodawania węglanu roztwór podgrzewamy do wrzenia tak, aby węglan rozpuścił się i aby wydalić CO_2. Po zakończonej reakcji roztwór powinien mieć odczyn słabo kwaśny (na lakmus). Gdyby odczyn był alkaliczny lub silnie kwaśny, dodajemy nieco kwasu siarkowego lub węglanu litowego. Otrzymany roztwór sączymy na gorąco, odparowujemy w parownicy do krystalizacji i pozostawiamy na dobę do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączamy i przemywamy niewielką ilością zimnej wody. Przesącze zagęszczamy do nowej kry-

stalizacji w celu wydzielenia z nich prawie całego siarczanu litowego. Sól tę suszymy na powietrzu. Otrzymana sól jednowodna, suszona przez kilka godzin w temp. 130°, przechodzi w sól bezwodną.

Analiza. W siarczanie litowym grupę SO_4 oznacza się wagowo, wytrącając ją chlorkiem barowym w postaci siarczanu barowego. $BaSO_4$ prażymy i ważymy. Lit oznaczamy metodą podaną przy chlorku litowym.

Siarczan litowy nie powinien zawierać: chlorków i azotanów żelaza, metali ciężkich, wapnia, magnezu, potasu i sodu badanych tak, jak w węglanie litowym.

177. Węglan litowy *(Lithium carbonicum)* Li_2CO_3

$M = 73{,}88$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o odczynie alkalicznym i o gęstości 2,111. Topi się, z częściowym rozkładem, w temp. 618°. Nie rozpuszcza się w etanolu i acetonie. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 1,54 g tej soli, w temp. 20° — 1,33 g, a w temp. 100° — 0,73 g. Pod wpływem dwutlenku węgla w zawiesinie wodnej węglan litowy przechodzi w lepiej rozpuszczalny w wodzie (w 100 g wody w temp. 13° rozpuszcza się 5,5 g) dwuwęglan litowy $LiHCO_3$, który podczas gotowania przechodzi w węglan litowy.

Otrzymywanie

$$2LiCl + Na_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3 + 2NaCl$$

Węglan litowy otrzymywany jest na skalę przemysłową z minerałów zawierających lit. Minerały rozpuszcza się w kwasie solnym lub siarkowym, powstałe roztwory oczyszcza się od metali ciężkich, krzemionki i wapniowców, a następnie strąca się węglan litowy węglanem sodowym lub amonowym.

Z lepidolitu, krzemianu glinowo-litowo-potasowego zawierającego liczne domieszki innych pierwiastków, otrzymuje się węglan litowy w sposób następujący. Lepidolit stapia się i wlewa do zimnej wody, aby otrzymać gąbczastą, porowatą masę łatwo reagującą z kwasami. Masę tę odsączamy, proszkujemy, szlamujemy i mieszamy z równą objętością kwasu solnego o gęstości 1,2 tak, aby powstała płynna papka (nie galareta). Papkę pozostawiamy na dobę w temp. pokojowej, po czym dodajemy taką samą objętość kwasu solnego, mieszamy i gotujemy tak długo, aż wydzielona krzemionka zetnie się i zamieni w kaszkowaty proszek łatwy do odsączenia. Krzemionkę odsączamy i przemywamy gorącą wodą. Przesącz gotujemy z kwasem azotowym, aby utlenić żelazo do postaci trójwartościowej, po czym wytrącamy żelazo, glin, wapń, mangan i magnez przez ostrożne dolewanie nasyconego roztworu węglanu sodowego (przez cały czas utrzymując roztwór we wrzeniu). Ciecz odsączamy od osadu, zagęszczamy ją i ponownie odsączamy wydzielone węglany magnezu i manganu, po czym zagęszczamy ponownie i strącamy węglan litowy,

silnie alkalizując go węglanem sodowym. Wytrącony surowy węglan litowy odsączamy, przemywamy nieco wodą, rozpuszczamy w kwasie solnym, sączymy i wytrącamy węglan litowy, ze stężonego roztworu wytworzonego chlorku litowego, mieszaniną roztworów węglanu amonowego i amoniaku. Osad odsączamy, wyciskamy i przemywamy alkoholem, a następnie suszymy.

Bardzo czysty węglan litowy otrzymujemy ze stężonego wodnego roztworu chlorku litowego (oczyszczanego przez rozpuszczanie w etanolu i eterze), przez wytrącanie go na gorąco roztworem węglanu amonowego zalkalizowanego amoniakiem.

Węglan litowy oczyszczamy przez krystalizację z wody. 50 g soli rozpuszczamy na zimno, mieszając mechanicznie, w 4000 ml wody w temp. 20°, po czym płyn sączymy. Przesącz przenosimy do zlewki, mieszamy i ogrzewamy do wrzenia. Wytrąca się węglan litowy, który odsączamy na gorąco i przemywamy niewielką ilością wrzącej wody, a następnie suszymy w temp. 110°.

Wydajność 40%. Przesącz używamy do krystalizacji następnych porcji tej soli.

Analiza. Węglan litowy oznaczamy acydymetrycznie. Próbkę 0,5 g zmieszaną z 25 ml wody miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec dwumetyloaminoazobenzenu do trwałej barwy czerwonej. 1 ml 1n HCl odpowiada 36,94 mg węglanu litowego.

Roztwór 1 g węglanu litowego w 10 ml kwasu azotowego i 40 ml wody powinien dawać najwyżej słabą opalescencję z azotanem srebrowym (Cl), nie powinien dawać zmętnienia z azotanem barowym (SO_4), po zobojętnieniu amoniakiem nie powinien ciemnieć od siarkowodoru (metale ciężkie) oraz nie powinien dawać zmętnienia ze szczawianem amonowym i amoniakiem (Ca) i mieszaniną fosforanu amonowego z amoniakiem (Mg). Próbka węglanu litowego rozpuszczona w kwasie solnym, po odparowaniu i wysuszeniu, powinna rozpuszczać się bez reszty w 15-krotnej ilości bezwodnego etanolu (K, Na). Po wysuszeniu w temp. 100° węglan litowy powinien tracić najwyżej 1% swego ciężaru.

178. Sód (*Natrium*) Na

$A = 22{,}997$

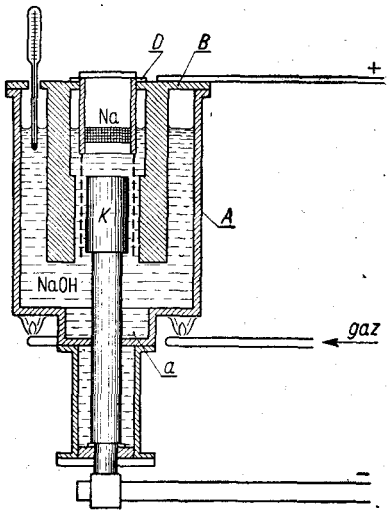
Własności. Jest to srebrzysty, miękki metal o gęstości 0,97. Topi się w temp. 97,5°. Wrze w temp. 880° pod ciśnieniem atmosferycznym. Nie rozpuszcza się w nafcie, benzenie, benzynie i eterze. Pod wpływem wody i alkoholi rozkłada się z wydzieleniem wodoru.

Otrzymywanie

$$2NaOH \longrightarrow 2Na + H_2 + O_2$$

Sód metaliczny na skalę przemysłową otrzymuje się przede wszystkim drogą elektrolizy stopionego wodorotlenku sodowego. Otrzymywanie sodu w laboratorium nie opłaca się i przeprowadzane jest tylko w wyjątkowych przypadkach.

Do otrzymywania sodu używa się elektrolizera podanego na rysunku 199. Główną częścią składową aparatu jest naczynie żelazne *A* z blachy spawanej lub z odlewu. Naczynie to jest ogrzewane bądź obrączkowymi palnikami gazowymi, bądź elektrycznie. W jego dnie znajduje się wgłębienie w kształcie rury (nieogrzewane) wypełnione stałym wodorotlenkiem sodowym. We wgłębieniu, za pomocą izolacji porcelanowej, wcementowana jest prętowa, żelazna katoda *K*. Samo naczynie wypełnione jest stopionym wodorotlenkiem sodowym i nakryte przykrywą z twardej płyty azbestowej. Płyta ma dwa otwory. Przez jeden z nich dodawany jest, w miarę zużywania, wodorotlenek sodowy, w drugim zaś umocowany jest termometr, chroniony gilzą żelazną od działania stopionego wodorotlenku sodowego. W środku pokrywy znajduje się duży otwór, w którym zawieszona jest anoda *B* w kształcie rury wykonana z niklu lub żelaza. Anoda jest pokryta płytą izolacyjną z twardego azbestu z otworem, w którym umocowana jest żelazna rurowata przepona *D*. Górną jej część stanowią ściany z blachy, gdzie gromadzi się wydzielony sód, a dolną część — gęsta siatka żelazna otaczająca katodę i nie pozwalająca na rozpryskiwanie wydzielonego sodu do przestrzeni anodowej. Przepona od góry nakryta jest płytą azbestową. Anoda i katoda połączone są szynami miedzianymi z biegunami prądnicy prądu stałego. W obwód prądu włączony jest duży amperomierz.



Rys. 199. Otrzymywanie sodu

Elektrolizer napełnia się stopionym, odwodnionym wodorotlenkiem sodowym. Musi on być czysty i nie może zawierać chlorku sodowego, z którego podczas elektrolizy tworzy się chlor niszczący części metalowe aparatu. Wodorotlenek sodowy topi się i ogrzewa powyżej temperatury topnienia przez parę godzin w osobnym naczyniu, aby usunąć z niego wodę, a następnie wlewa go w postaci stopionej do ogrzanego aparatu.

Po wlaniu NaOH do naczynia *A* włączamy prąd do aparatu. Elektrolizę przeprowadza się w temp. 310—320°. W temperaturach wyższych obniża się wydajność prądu i sód nie tworzy się w ogóle. Gęstość prądu na katodzie wynosi 250 amperów na decymetr kwadratowy jej powierzchni. Oczywiście, elektrolizę prowadzimy przy możliwie małym napięciu prądu, które dla rozkładu wodorotlenku sodowego wynosi 2,25 wolt. Początkowo, nawet przez kilka godzin, sód w przestrzeni przeponowej nie wydziela się. Energia elektryczna zużywana jest na odwodnienie wodorotlenku sodowego; część wy-

dzielonego sodu rozpuszcza się w elektrolicie. Po nasyceniu elektrolitu sód gromadzi się jako srebrzysty stop na powierzchni stopionego wodorotlenku. Od czasu do czasu czerpiemy go łyżkami żelaznymi i wlewamy do zbiornika pod naftę.

Zużycie prądu elektrycznego podczas otrzymywania sodu tą metodą wynosi około 14,6 kilowatogodzin na kilogram sodu, czyli około 18% zużytej energii.

Otrzymany sód topimy pod naftą, zbieramy z niego zanieczyszczenia, mieszając go łyżką żelazną. Czysty sód (ewentualnie przesączony przez gęste sito z drutu żelaznego) wlewamy do form żelaznych smarowanych olejem mineralnym.

Rozdrabnianie sodu. Sód można, za pomocą noża osadzonego w oprawce, pociąć na desce na cienkie płatki. Za pomocą niewielkiej prasy śrubowej można go wyciskać w druty przez otwór w nakrętkach stalowych nakładanych na koniec cylindra prasy.

Sód granulowany otrzymujemy przez stopienie go z ciekłą parafiną, ogrzanie do temp. 120—125° i wytrząsanie w zakorkowanej butelce. Zawiesinę sodu odstawiamy do osadzenia się granulek. Znad sodu zlewamy parafinę i przemywamy osad ligroiną ogrzaną do temp. 50°.

Sód możemy rozpylić za pomocą szybkoobrotowych (10000 obr./min) ssących mieszadeł. W tym celu sód umieszczamy w kolbie zaopatrzonej w obracające się ssące mieszadło i chłodnicę zwrotną, zalewamy bezwodnym czystym ksylenem, ogrzewamy do wrzenia i puszczamy w ruch szybkoobrotowe mieszadło, które wytwarza z sodu i ksylenu emulsję. Emulsję ochładzamy, przy czym w miarę ochładzania drobne kuleczki sodu w emulsji ścinają się. Emulsję pozostawiamy do osadzenia się pyłu sodowego, zlewamy ksylen i, jeśli zachodzi tego potrzeba, przez dekantację zastępujemy go innymi rozpuszczalnikami, np. bezwodnym eterem.

Sód przechowujemy pod czystą naftą, toluenem lub czystą, ciekłą parafiną.

Analiza. Rozpuszczamy 0,1 g osuszonego bibułą sodu w 20 ml wody. W otrzymanym roztworze wodorotlenku sodowego oznaczamy sód, miareczkując roztwór 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 2,2997 mg sodu.

Roztwór sodu w wodzie nie powinien wykazywać woni amoniaku po ogrzaniu i zmieniać barwy od siarczku amonowego, jak również nie powinien zmieniać barwy od siarkowodoru po zakwaszeniu kwasem solnym.

Amalgamaty sodowe

Amalgamaty zawierające do 1% sodu są ciekłe. Amalgamaty o zawartości sodu powyżej 2,5% są stałe i krystaliczne.

Amalgamaty sodowe otrzymujemy dodając sód metaliczny (oczyszczony z warstwy tlenków i wysuszony bibułą) do rtęci podgrzanej do temp. 50° w żelaznej misce lub moździerzu. Sód rozpuszcza się w rtęci, dając płomienie.

Wydzielają się przy tym trujące pary rtęci. Czynność tę należy przeprowadzić na przestrzeni otwartej, w rękawicach i okularach ochronnych. Gorący, ciekły amalgamat wylewamy na płytę żelazną i chłodzimy. Po zakrzepnięciu amalgamat dzieli się na kawałki i przechowuje w suchym ksylenie lub w atmosferze wodoru albo azotu.

Amalgamaty rtęci otrzymuje się również przez stopienie, pod ciekłą parafiną lub ksylenem, metalicznego sodu. Mieszaninę ogrzewamy do temp. 130° (w wypadku parafiny) i stopniowo wkraplamy do sodu określoną ilość rtęci. Po wymieszaniu rtęci z sodem płyn chłodzimy i zlewamy z amalgamatu. Amalgamat przemywamy benzyną i suszymy.

Stopy sodu z potasem

Otrzymywanie (I)

Pod czystym, suchym ksylenem umieszczamy 25 g sodu i topimy. Do stopionego sodu dodajemy małymi porcjami, mieszając drutem niklowym, 75 g potasu oczyszczonego z warstwy tlenków. Powstaje płynny stop (w temp. pokojowej), który intensywnie pochłania tlen i parę wodną z powietrza.

Otrzymywanie (II)

W moździerzu porcelanowym umieszczamy 10 g suchego, czystego alkoholu izoamylowego (destylowanego znad sodu) i 90 g czystej bezwodnej nafty (przemywanej uprzednio najpierw stężonym kwasem siarkowym tak długo, aż nie barwi go na kolor brunatny, a następnie wodą, po czym suszonej chlorkiem wapniowym i destylowanej znad sodu). Do roztworu tego dodajemy w małych kawałkach, 10 g czystego sodu i 20 g potasu. Sód z potasem rozcieramy tłuczkiem, ogrzewając przy tym moździerz na łaźni piaskowej. Powstaje srebrzysty stop obu metali, ciekły w temperaturze pokojowej, który oddzielamy, przemywamy ligroiną i przechowujemy w czystej, suchej ligroinie.

179. Wodorek sodowy *(Natrium hydrogenatum)* NaH

$M = 24{,}01$

Własności. Tworzy srebrzyste kryształy o gęstości 0,92. Nie rozpuszcza się w benzenie, eterze naftowym i ciekłym amoniaku. Pod wpływem wody i alkoholi rozkłada się z wydzieleniem wodoru. Silnie ogrzany rozkłada się do sodu i wodoru. W temp. 230° zapala się samorzutnie w czystym tlenie; w temp. nieco wyższej zapala się w powietrzu.

Otrzymywanie

$$2Na + H_2 \longrightarrow 2NaH$$

Błyszczący drut sodowy, otrzymany przez wyciskanie sodu w prasie w atmosferze suchego wodoru, umieszczamy szybko w łódkach żelaznych,

które wsuwamy do rury ze szkła trudno topliwego. Rury napełniamy szybko suchym wodorem. Wodór ten przepuszczamy uprzednio przez rurę ze szkła trudno topliwego z azbestem platynowanym lub ze zwitkiem gęstej zredukowanej siatki miedzianej ogrzanej do ciemnego żaru, w celu usunięcia z niego śladów tlenu, po czym suszymy, przepuszczając kolejno przez: 3 płuczki ze stężonym kwasem siarkowym, wieżę z suchym chlorkiem wapniowym, długą U-rurkę z pięciotlenkiem fosforu i pumeksem oraz 3 długie U-rurki wypełnione kawałkami sodu.

Rurę z sodem w atmosferze suchego wodoru ogrzewamy w rurowym piecu elektrycznym w temp. 370°. Jeden koniec rury jest nieco słabiej ogrzewany niż drugi. Wodór doprowadzany jest do rury pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego. Reakcję przerywa się, gdy wodór nie jest pochłaniany; wskazują na to bańki gazu przepływającego przez płuczki z kwasem siarkowym. Rurę chłodzimy w powolnym strumieniu suchego wodoru. Metoda ta jest kłopotliwa; pochłanianie wodoru odbywa się bardzo wolno.

Na skalę nieco większą (i szybciej) wodorek sodowy otrzymuje się w autoklawie używanym do otrzymywania wodorku litowego (rys. 197). W stalowej wkładce tego autoklawu umieszczamy suchy, czysty sód. Autoklaw szybko zamykamy, opróżniamy go (pompą olejową) z powietrza, napełniamy suchym wodorem (pod ciśn. 10—20 Atm) nie zawierającym tlenu, a następnie podgrzewamy do temp. 250—310°. Sód łączy się z wodorem, dopuszczamy więc do autoklawu wodór, póki go sód chłonie. Następnie autoklaw ogrzewamy do temp. 350—370° i dopuszczamy do niego wodór pod nadciśnieniem 10—20 Atm. Po skończonej reakcji autoklaw chłodzimy w strumieniu suchego wodoru, otwieramy i wyjmujemy z wkładki wodorek sodowy.

Wodorek sodu możemy otrzymać również pod postacią drobnych kryształów. W autoklawie zaopatrzonym w szybko obracające się mieszadło umieszczamy czysty sód oraz dodajemy 3—5-krotną ilość suchej, ciekłej parafiny. Z autoklawu usuwamy następnie powietrze pompą olejową, napełniamy go suchym, czystym wodorem pod ciśnieniem 10—20 atmosfer, podgrzewamy do 270° i puszczamy w ruch mieszadło wytwarzające emulsję z parafiny i stopionego sodu.

Sód absorbuje wodór i przechodzi w wodorek; ciśnienie w autoklawie obniża się. Podczas reakcji ciśnienie to utrzymujemy na poziomie 10—20 atmosfer dopuszczając wodór do autoklawu z butli stalowej.

Zwykle po 5—8 godzinach reakcji ciśnienie w autoklawie nie obniża się; cały sód przechodzi w wodorek sodu. Autoklaw po ochłodzeniu otwieramy, rozcieńczamy białą zawiesinę wodorku sodowego w parafinie suchą benzyną i sączymy ją przez lejek ze szkła porowatego, po czym przemywamy osad wodorku sodowego benzyną oraz przechowujemy go w szczelnie zamkniętym słoiku pod benzyną. Osad ten pod mikroskopem powinien występować pod

postacią bezbarwnych kryształów i nie powinien zawierać ciemnych kulek metalicznego sodu.

Analiza. Wodorek sodowy nie zawierający sodu nie rozpuszcza się w ciekłym amoniaku. W razie obecności w nim sodu barwi amoniak na błękitno.

Ilość wodorku sodowego w preparacie oznaczamy gazometrycznie i acydymetrycznie. Cząsteczka wodorku sodowego pod wpływem wody przechodzi w wodorotlenek sodowy, który miareczkujemy 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny (1 ml 0,1n HCl odpowiada 2,4 mg NaH). Z cząsteczki tej wydziela się cząsteczka wodoru. Z każdego atomu sodu tworzy się pod wpływem wody 1 cząsteczka NaOH i $^1/_2$ cząsteczki wodoru.

Oznaczenie objętości wodoru wydzielonego z próbki preparatu pod wpływem wody wraz z acydymetrycznym oznaczeniem wytworzonego wodorotlenku sodowego pozwala nam na obliczenie, ile w danej próbce znajduje się wodorku sodowego i sodu.

180. Wodorek sodowo-borowy *(Natrium boro-hydrogenatum)* $NaBH_4$

$M = 37{,}85$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w etanolu i wodzie; nie rozpuszcza się w benzenie i eterze naftowym. Rozkłada się po silnym ogrzaniu i po ogrzaniu powyżej 60° z wodą.

Otrzymywanie

$$2B(OCH_3)_3 + 8NaH \longrightarrow 2NaBH_4 + 6CH_3ONa$$

Reakcję przeprowadzamy w kolbie o pięciu szyjkach, ogrzewanej na łaźni elektrycznej i pokrytej całkowicie azbestem. Środkową szyjkę kolby zamykamy korkiem z osadzonym w nim rozcierającym mieszadłem elektrycznym, wykonanym z monelu z uszczelnieniem dławikowym azbestowym. W pozostałych szyjkach umieszcza się: termometr, wkraplacz, rurkę do doprowadzania suchego azotu i chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z pięciotlenkiem fosforu i wapnem sodowanym, chroniącym wnętrze kolby od wilgoci i CO_2 z powietrza. Kolbę napełniamy azotem i wsypujemy 50 g sproszkowanego czystego wodorku sodowego za pomocą lejka. Kolbę korkujemy i ponownie napełniamy azotem. W rozdzielaczu umieszczamy 45 g boranu trójmetylowego. Puszczamy w ruch mieszadło, ogrzewamy kolbę i gdy termometr wskaże 220°, zaczynamy wkraplać ester borowy do wodorku sodowego, przy czym całą jego ilość wkraplamy w ciągu 20—40 min, utrzymując temperaturę wnętrza kolby w granicach 230—270°. Ciecz mieszamy i ogrzewamy w tej temperaturze przez godzinę. Następnie, ciągle mieszając, odstawiamy kolbę do ochłodzenia. Z zawartej w kolbie mieszaniny metanolanu sodowego i wodorku sodowo-borowego możemy wyekstrahować ten ostatni suchą izopropylaminą (osuszoną tlenkiem barowym). W tym celu do mieszaniny tej dodajemy 400 ml izopropylaminy, mieszamy i gotujemy przez kilka minut. Roztwór chłodzimy i sączymy przez lejek ciśnieniowy z płytką z porowatego szkła.

Kolbę i osad na sączku przemywamy małą porcją tej aminy. Drogą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym usuwamy z przesączu aminę; resztki aminy usuwamy przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostaje biały proszek wodorku sodowo-borowego o czystości 90—96%. Wydajność 86—94%. Substancję tę można krystalizować z izopropylaminy lub z wody, w ostatnim przypadku jako sól dwuwodną.

Reakcja przebiega łatwiej, gdy stosujemy zawiesinę NaH (1 cz.) w ciekłej parafinie (3 cz.).

Analiza. Wodorek sodowo-borowy oznaczamy jodometrycznie. Około 15 mg tego związku (w roztworze) dodajemy do 1 ml 2n wodorotlenku sodowego i 25 ml 0,1n jodanu potasowego. Po dokładnym wymieszaniu dodajemy 1 g czystego jodku potasowego, 15 ml chloroformu i 12 ml 2n kwasu siarkowego. Wydzielony jod miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi (1%). Równocześnie wykonujemy ślepą próbę z tymi odczynnikami. Z różnicy obliczamy ilość wodorku sodowo-borowego. 1 ml 0,1n tiosiarczanu sodowego odpowiada 0,473 mg $NaBH_4$.

Boran trójmetylowy potrzebny do tej syntezy otrzymujemy przez destylację 0,5 gramocząsteczki boraksu, 16 gramocząsteczek bezwodnego metanolu i 1 gramocząsteczki stężonego kwasu siarkowego. Z mieszaniny tej przez długą kolumnę destylacyjną oddestylowujemy azeotrop boranu trójmetylowego i metanolu wrzący w temp. 54°. Z azeotropu tego usuwamy metanol dodając 12—25%-owego bezwodnego sproszkowanego chlorku litowego, który wiąże metanol. Po odsączeniu z przesączu oddestylowujemy boran trójmetylowy w temp. 65—68°. Z azeotropu można też oddzielić boran trójmetylowy destylując go z dwusiarczkiem węgla. Podczas destylacji 280 g azeotropu ze 140 g dwusiarczku węgla najpierw destyluje azeotrop dwusiarczku węgla w temp. 45°, a następnie boran trójmetylowy w temp. 67—68,5°.

Izopropylaminę najłatwiej można otrzymać przez redukcję katalityczną acetonu i amoniaku wodorem pod ciśnieniem 100 atmosfer wobec katalizatora niklowego Raneya w temp. 100°. Redukcja trwa 2—3 godz. Po redukcji roztwór sączymy, zakwaszamy kwasem solnym, odparowujemy i z pozostałości wygotowujemy bezwodnym etanolem chlorowodorek aminy. Z chlorowodorku (po odparowaniu wyciągu etanolowego) uwalniamy wolną aminę destylując go z wodorotlenkiem potasowym i odwadniając aminę KOH. Amina wrze w temp. 33—40°.

181. Dwutlenek sodowy *(Natrium bioxydatum)* Na_2O_2

$M = 77{,}99$

Własności. Jest to żółtawy proszek o gęstości 2,805. Rozkłada się po ogrzaniu. Rozpuszcza się w zimnej wodzie (w gorącej rozkłada się). Nie rozpuszcza się w etanolu.

Otrzymywanie (I)

$$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$$

W rurze glinowej umieszczamy łódki glinowe z osuszonym sodem, pokrajanym na drobne kawałki. Rurę wkładamy z kolei do rury kwarcowej lub ze szkła trudno topliwego. Tę ostatnią z jednej strony zamykamy korkiem z rurką szklaną do doprowadzania suchego i pozbawionego dwutlenku węgla powietrza lub tlenu. Powietrze przepuszczamy kolejno przez wieżę z wapnem so-

dowanym, dwie płuczki z kwasem siarkowym i pustą płuczkę z watą szklaną. Z drugiej strony rurę łączymy ze słoikiem-odbieralnikiem, mającym rurkę odpływową zamkniętą rurką z chlorkiem wapniowym. Rurę z sodem umieszczamy w rurowym piecu elektrycznym, ogrzewamy ją do temp. 300° i stopniowo wpuszczamy do niej powietrze lub tlen, póki sód go absorbuje. Powstały dwutlenek sodowy chłodzimy w strumieniu powietrza. Zamiast rury glinowej można używać rury żelaznej. Z 20—30 g sodu otrzymujemy 40—50 g dwutlenku sodowego.

Otrzymywanie (II)

$$2NaOH + H_2O_2 \longrightarrow Na_2O_2 + 2H_2O$$

W zlewce ochładzamy 400 g 10%-owego wodorotlenku sodowego do temp. 0°, mieszamy i dodajemy stopniowo 850 g 4%-owego roztworu dwutlenku wodoru, uważając, by temperatura cieczy nie przekraczała 2°. Do otrzymanego roztworu dolewamy podwójną objętość 95%-owego alkoholu i pozostawiamy roztwór na dobę w lodówce. Powstałe kryształy ośmiowodnego dwutlenku sodowego $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ odsączamy przez lejek z płytką ze szkła porowatego, wyciskamy bibułą i suszymy w strumieniu powietrza pozbawionego dwutlenku węgla.

Związek ten otrzymujemy również przez zmieszanie 40 g wody ochłodzonej do temp. 0° z 10 g bezwodnego dwutlenku sodu, bacząc aby temperatura mieszaniny nie przekraczała 40°. Otrzymany roztwór ochładzamy do temp. 0°; ścina się on w kryształy ośmiowodnego dwutlenku sodu, który odsączamy i suszymy tak, jak podano wyżej.

Analiza. Rozcieramy w moździerzyku 0,2 g dwutlenku sodowego z 4 g sproszkowanego kwasu borowego. Mieszaninę rozpuszczamy w 100 ml wody, a następnie po 2 min zakwaszamy 10 ml 20%-owego kwasu siarkowego i miareczkujemy 0,1n nadmanganianem potasowym. 1 ml 0,1n nadmanganianu potasowego odpowiada 3,8997 mg Na_2O_2.

Dwutlenek sodowy do analiz chemicznych nie powinien zawierać więcej jak: 0,02% części nierozpuszczalnych w wodzie (suszonych w temp. 105°), 0,02% chlorków (Cl), 0,001% siarczanów (SO_4), 0,0005% fosforanów (PO_4), 0,003% ogólnego azotu (po redukcji stopem Devarda), 0,0002% metali ciężkich (Pb), 0,002% żelaza (Fe) i 0,0005% glinu (Al).

182. Wodorotlenek sodowy *(Natrium hydroxydatum)* NaOH

$M = 40{,}00$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, silnie higroskopijne; gęstość 2,130. Topi się w temp. 318,4°. Wrze w temp. 1390°. Rozpuszcza się w alkoholach.

W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza 42 g NaOH, w 20° — 109 g, w 30° — 119 g, w 40° — 129 g, w 50° — 145 g, w 60° — 174 g i w 100° — 347 g.

Gęstość wodnych roztworów wodorotlenku sodowego w temp. 20°

% NaOH	Gęstość	% NaOH	Gęstość	% NaOH	Gęstość
1	1,012	21	1,236	41	1,447
2	1,023	22	1,247	42	1,456
3	1,035	23	1,258	43	1,468
4	1,046	24	1,269	44	1,478
5	1,059	25	1,279	45	1,488
6	1,070	26	1,290	46	1,499
7	1,081	27	1,300	47	1,508
8	1,092	28	1,310	48	1,519
9	1,103	29	1,321	49	1,529
10	1,115	30	1,332	50	1,540
11	1,126	31	1,343	51	1,550
12	1,137	32	1,351	52	1,560
13	1,148	33	1,363	53	1,570
14	1,159	34	1,374	54	1,580
15	1,170	35	1,384	55	1,591
16	1,181	36	1,395	56	1,601
17	1,192	37	1,405	57	1,611
18	1,202	38	1,415	58	1,622
19	1,213	39	1,426	59	1,633
20	1,225	40	1,437	60	1,643

Otrzymywanie (I)

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

Do roztworu 600 g węglanu sodowego w 2500 ml wody dodajemy 200 g wapna palonego zlasowanego 2500 ml wody. Mieszaninę gotujemy tak długo, aż próbka przesączu zakwaszona kwasem solnym nie będzie pieniła się i tworzyła dwutlenku węgla. Płyn odsączamy od osadu węglanu wapniowego, odparowujemy na ogniu w misce niklowej lub żelaznej. Pozostałość wylewamy na płytę żelazną i po ścięciu się stopu kruszymy na kawałki. W celu oczyszczenia pozostałość proszkujemy i rozpuszczamy w alkoholu, gotując w kolbie pod chłodnicą zwrotną. Stężony roztwór alkoholowy odsączamy od osadu, odparowujemy (najpierw w parownicy niklowej, a następnie w srebrnej), topimy pozostałość, ogrzewamy ją tak długo, aż przestanie się z niej wydzielać woda i odlewamy w formach niklowych lub, w ostateczności, w żelaznych.

Otrzymywanie (II)

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

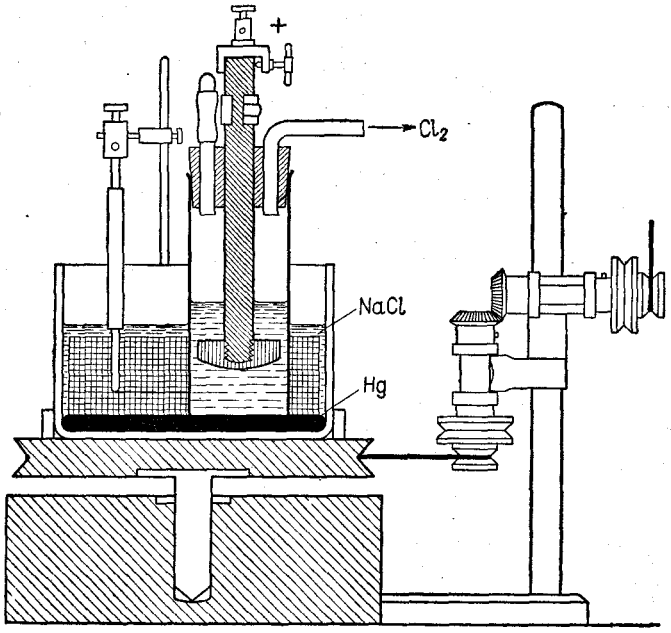
Rozpuszczamy 20 g sodu, oczyszczonego ze skorup, w 200 ml wody w srebrnej parownicy. Roztwór odparowujemy do sucha, topimy i prażymy pozostałość w temperaturze ciemnego żaru. Stop po ochłodzeniu wlewamy do form srebrnych. Jest to czysty wodorotlenek sodowy (*Natrium hydroxydatum e Natrio*).

Otrzymywanie (III)

$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

Techniczny lub zupełnie czysty wodorotlenek sodowy otrzymywany jest przez elektrolizę chlorku sodowego przy zastosowaniu tzw. metody rtęciowej. Aparatura do elektrolizy przedstawiona jest na rysunku 200.

Aparat ma dużą tarczę drewnianą, obracającą się poziomo na osi, poru-



Rys. 200. Otrzymywanie NaOH metodą rtęciową

szaną małym motorkiem elektrycznym (z redukcją obrotów) za pomocą transmisji pasowej. Na tarczy jest umocowany duży krystalizator szklany, którego dno pokryte jest kilkucentymetrową warstwą rtęci. W krystalizatorze umocowany jest ekscentrycznie nieruchomy mały dzwon szklany, zanurzony na 1—0,5 cm w rtęci. Wewnątrz dzwonu znajduje się elektroda grafitowa w kształcie grzyba, połączona z biegunem dodatnim prądnicy. Dzwon jest wypełniony 25%-owym roztworem chlorku sodowego i zaopatrzony w rurkę do odprowadzania wydzielanego chloru. Nad warstwą rtęci w krystalizatorze znajduje się woda destylowana. Z przeciwnej strony umocowany jest nieruchomo żelazny drut połączony z biegunem ujemnym prądnicy. Doprowadza on prąd elektryczny do rtęci. Przy ścianach krystalizatora na rtęci położony jest okrągły pasek gęstej siatki żelaznej. W obwód elektrolizy włączony jest amperomierz.

Elektrolizę przeprowadzamy prądem o napięciu ok. 10 V i o gęstości 0,1 A/cm² na powierzchni rtęci stykającej się z dzwonem. Podczas elektrolizy tarcza wraz z krystalizatorem, rtęcią i paskiem siatki żelaznej obraca się wokół osi od kilku do kilkunastu razy na minutę. Dzwon i doprowadzenie prądu do rtęci są nieruchome. Elektroliza odbywa się wewnątrz dzwonu, gdzie na elektrodzie grafitowej tworzy się chlor, uchodzący rurką szklaną z dzwonu.

Na powierzchni rtęci, stykającej się z dzwonem, tworzy się sód, który rozpuszcza się w rtęci i tworzy z nią amalgamat. Przez obrócenie krystalizatora z rtęcią amalgamat jest przeniesiony poza dzwon oraz reaguje z wodą znajdującą się w krystalizatorze, przechodząc w wodorotlenek sodowy rozpuszczający się w wodzie. Z powierzchni rtęci wydziela się wówczas wodór powstający podczas reakcji sodu z wodą.

W miarę trwania elektrolizy, do wody w krystalizatorze przechodzi coraz więcej wodorotlenku sodowego, a chlor uchodzi z dzwonu. Ilość chlorku sodowego w dzwonie zmniejsza się; musi być więc ona co pewien czas uzupełniana chlorkiem sodowym. Po kilkudziesięciogodzinnej elektrolizie zbieramy wodę z krystalizatora, sączymy ją, odparowujemy w srebrnej misce, stapiamy pozostały wodorotlenek sodowy, a następnie oczyszczamy od śladów chlorku sodowego przez rozpuszczanie w alkoholu, odsączanie i odparowanie. Wydajność prądu elektrycznego wynosi zwykle ok. 67%. Roztwór wodorotlenku sodowego nie zawiera węglanów.

Roztwór wodorotlenku sodowego nie zawierający węglanów

Gotujemy w misce żelaznej 1000 g handlowego wodorotlenku sodowego z 3000 ml wody oraz 250 g wapna palonego zlasowanego 250 ml wody.

Płyn wlewamy do butelki zamkniętej korkiem z osadzoną w nim rurką z wapnem sodowanym. Po kilku dniach zlewamy przezroczysty roztwór wodorotlenku sodowego, nie zawierający węglanów, znad osadu i przechowujemy go bez dostępu dwutlenku węgla z powietrza.

Roztwór taki możemy również otrzymać przez rozpuszczanie 500 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody destylowanej, z której wygotowano dwutlenek węgla. Roztwór ten przygotowujemy na gorąco i pozostawiamy na dobę w cieplarce w temp. 50° (w zamkniętym naczyniu). Następnie zlewamy przezroczysty roztwór wodorotlenku znad osadu węglanu i przechowujemy go bez dostępu dwutlenku węgla.

Alkoholowy roztwór czystego wodorotlenku sodowego

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (zamkniętą rurką z wapnem sodowanym) rozpuszczamy 23 g osuszonego sodu w 500—1000 ml bezwodnego etanolu. Następnie podgrzewamy lekko kolbę, aby sód szybciej rozpuścił się i dodajemy 16 g wody destylowanej. W ten sposób otrzymujemy 1—2n alkoholowe roztwory wodorotlenku sodowego.

Analiza. Zawartość wodorotlenku sodowego oznacza się acydymetrycznie miareczkując wodny roztwór badanej próbki 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny do zaniku barwy różowej. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 4,0005 mg NaOH. Roztwór ten miareczkujemy dalej kwasem wobec oranżu metylowego do zamiany barwy na czerwoną. Z ilości zużytego kwasu obliczamy ilość węglanu sodowego w preparacie. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 5,2997 mg Na_2CO_3.

Czysty wodorotlenek sodowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% Cl, 3 mg% SO_4, 0,5 mg% ogólnego azotu oznaczonego jako amoniak po redukcji wolnego roztworu wodorotlenku stopem Dewarda, 2 mg% PO_4, 10 mg% SiO_2, 1 mg% metali ciężkich (Pb), 1 mg% Fe i 1,5 mg% Al. Preparat powinien zawierać nie mniej jak 95% NaOH i najwyżej 1,5% węglanu sodowego.

183. Wapno sodowane *(Calcaria natronata)* $NaOH \cdot Ca(OH)_2$

[*Calcium hydroxydatum cum Calce*]

Własności. Jest to biała, porowata masa. Rozpuszcza się w kwasie solnym; niezupełnie rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie

W misce żelaznej lub niklowej mieszamy 500 g suchego wodorotlenku sodowego z 500 g sproszkowanego lasowanego wapna. Mieszaninę ogrzewamy do czerwonego żaru, mieszając łopatką żelazną lub niklową tak długo, aż powstanie porowata masa, którą po ochłodzeniu kruszymy na kawałki. Masa ta dobrze pochłania dwutlenek węgla, gdy zwilżymy ją nieco parą wodną.

Analiza. Ogólny azot: 50 g preparatu rozpuszczamy w 200 ml HCl ($d = 1{,}124$), dodajemy 1 g stopu Dewarda, mieszamy i odstawiamy na godzinę. Następnie dodajemy 100 ml wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}3$) i destylujemy amoniak wraz ze 100 ml wody do objętości 10 ml wody i 2 ml 0,1n HCl. Po destylacji nadmiar kwasu miareczkujemy 0,1n NaOH wobec czerwieni metylowej. Wykonujemy też ślepą próbę. W próbce nie powinno być więcej jak 0,4 ml 0,1n amoniaku.

Zdolność pochłaniania dwutlenku węgla: 20 g wapna sodowanego umieszczamy w jednym ramieniu U-rurki, a drugie ramię wypełniamy granulowanym chlorkiem wapniowym. Rurkę ważymy i przepuszczamy przez nią strumień dwutlenku węgla najpierw przez wapno, a następnie przez chlorek wapniowy, do stałego przyrostu wagi. Przyrost powinien wynosić najmniej 25% ciężaru wapna sodowanego.

184. Azbest sodowany *(Alumen plumosum cum Natrium hydroxydatum)*

[Askaryt]

W misce niklowej lub srebrnej stapiamy 74—80 g czystego, bezwodnego wodorotlenku sodowego z 20—26 g wody destylowanej. Do stopu tego dodajemy (po ochłodzeniu, aby nie wydzielała się para wodna) 5—6 g uprzednio wyprażonego sproszkowanego azbestu oraz nieco sproszkowanego grafitu tak, aby stop przyjął ciemną barwę. Stop mieszamy i wylewamy na płytę żelazną. Po ochłodzeniu kruszymy go na małe kawałki, odsiewamy z nich pył przez gęste sito i kawałki o średnicy około 1—1,5 mm.

185. Chlorek sodowy *(Natrium chloratum)* NaCl

$M = 58{,}45$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,163 i współczynnik załamania światła 1,5442. Topi się w temp. 804°. Wrze w temp. 1413°. Rozpuszcza się w glicerynie; nieznacznie rozpuszcza się w etanolu; nie rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym.

Rozpuszczalność chlorku sodowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura °C	NaCl	Temperatura °C	NaCl
−15	32,73	50	36,98
0	35,52	60	37,25
5	35,63	70	37,88
9	35,74	80	38,22
14	35,87	90	38,87
25	36,13	100	39,61
40	36,64	110	40,35

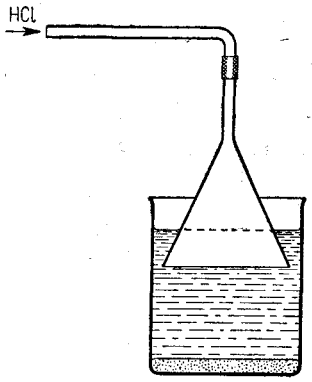
Gęstość wodnych roztworów chlorku sodowego w temp. 20°

% NaCl	Gęstość	% NaCl	Gęstość	% NaCl	Gęstość
1	1,00725	10	1,07335	19	1,14315
2	1,01450	11	1,08097	20	1,15107
3	1,02174	12	1,08859	21	1,15931
4	1,02899	13	1,09622	22	1,16755
5	1,03624	14	1,10384	23	1,17580
6	1,04366	15	1,11146	24	1,18404
7	1,05108	16	1,11938	25	1,19228
8	1,05851	17	1,12730	26	1,20098
9	1,06593	18	1,13523	26,4	1,20433

Otrzymywanie (I)

Przygotowujemy nasycony roztwór wodny soli kuchennej przez wstrząsanie 500 g soli z 1500 ml wody. Roztwór sączymy i nasycamy gazowym chlorowodorem (rys. 201). W miarę nasycania wytrąca się drobnokrystaliczny osad chlorku sodowego opadający na dno naczynia. Po kilku godzinach roztwór jest zupełnie nasycony chlorowodorem i nie wytrąca się więcej chlorku sodowego. Powstałe kryształy odsączamy przez lejek ze szkła porowatego. Kryształy przemywamy 3-krotnie, po 150—250 ml, stężonym kwasem solnym. Sól suszymy w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej i przez 2 godz w temp. 200° w suszarce, po czym ochładzamy ją w eksykatorze. Wydajność 375—450 g.

Jeśli sól kuchenna zawiera siarczany, wytrącamy je uprzednio z nasyconego roztworu wodnego chlorkiem barowym na gorąco, odsączamy wytrącony siarczan barowy, a w przesączu wytrącamy nadmiar baru roztworem węglanu sodowego. Węglan barowy odsączamy, a przesącz nasycamy chlorowodorem.



Rys. 201. Otrzymywanie chlorku sodowego

Otrzymywanie (II)

500 g soli kuchennej rozpuszczamy na gorąco w 1500 ml wody, otrzymany roztwór sączymy na gorąco i dodajemy do niego 5 g tlenku wapniowego zlasowanego 100 ml wody. Po ochłodzeniu roztworu sączymy go i do przesączu dodajemy 12 g chlorku barowego w postaci stężonego wodnego roztworu. Otrzymany roztwór zagotowujemy, sączymy i do przesączu dodajemy 15 g bezwodnej sody, zagotowujemy i ponownie sączymy (nie powinien on zawierać śladów baru). Otrzymany przesącz zobojętniamy około 25 ml stężonego kwasu solnego i zagęszczamy go do objętości 500 ml. Po ochłodzeniu odsączamy chlorek sodowy. Z przesączu wytrącamy resztę chlorku sodowego dodając 2 objętości stężonego kwasu solnego oraz postępujemy tak, jak podano w metodzie pierwszej.

Analiza. Chlorek sodowy oznaczamy argentometrycznie miareczkując go 0,1n roztworem azotanu srebrowego wobec kilku kropel 5%-owego chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 5,8454 mg NaCl.

Czysty chlorek sodowy powinien zawierać nie więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 2,5 mg% NaOH, 2,5 mg% HCl, 2 mg% SO_4, 0,5 mg% PO_4, 10 mg% Br, 1 mg% ogólnego azotu, 0,8 mg% metali ciężkich jako Pb, 0,3 mg% Fe, 1 mg% Ba, 4 mg% Ca, 1 mg% Mg, 10 mg% K (oznaczonego jako azotyn kobaltowo-potasowy), 0,05 mg% As, 10 g NaCl rozpuszczone w 80 ml czystej wody i 20 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$). Po dodaniu 0,05 ml 0,1n $KMnO_4$ powinien on pozostawać różowy po upływie minuty.

186. Podchloryn sodowy *(Natrium hypochlorosum)* NaOCl

$M = 74{,}45$

Własności. Znany jest jedynie w roztworach wodnych. Rozkłada się przy ogrzaniu.

Otrzymywanie (I)

$$Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

2000 g 50%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 2000 g potłuczonego lodu nasycamy zwolna, w temperaturze nie przekraczającej 10°, chlorem do przyrostu wagi o 800 g. W otrzymanym roztworze oznaczamy ilość czynnego chloru.

Otrzymywanie (II)

200 g wodorotlenku sodowego rozpuszczamy w 2000 ml wody. Roztwór ochładzamy lodem i w temp. 5—10° nasycamy go 150—160 g chloru. Roztwór powinien reagować słabo alkalicznie (nigdy kwaśno); w środowisku kwaśnym bowiem podchloryn szybko przechodzi w chloran sodowy.

Otrzymywanie (III)

200 g wapna chlorowanego (25% czynnego chloru) rozciera się w moździerzu z 1000 ml wody, ochładza lodem i miesza z roztworem (uprzednio ochłodzonym lodem) 250 g krystalicznego węglanu sodowego w 5000 ml wody. Wytrąca się węglan wapniowy. Po osadzeniu osadu zlewamy znad niego roztwór podchlorynu i sączymy go. Płyn zawiera około 0,8% czynnego chloru.

Otrzymywanie (IV)

1800 ml 35%-owego wodorotlenku sodowego i 6000 g lodu w kawałkach mieszamy i nasycamy chlorem do przyrostu wagi o 710 g. Ciecz dopełniamy do objętości 10 000 ml wodą. Otrzymaną ciecz sączymy przez lejek ze szkła porowatego.

Otrzymywanie (V) (Antyformina)

1000 g 15%-owego wodorotlenku sodowego ochładzamy lodem i w temp. 10° nasycamy 50—60 g chloru.

Drugą odmianę antyforminy otrzymuje się przez zmieszanie roztworu 60 g krystalicznego węglanu sodowego w 400 ml wody z 40 g wapna chlorowanego (30% Cl). Po upływie doby płyn zlewamy znad osadu i sączymy go przez lejek ze szkła porowatego.

Analiza. W celu oznaczenia czynnego chloru 20 ml roztworu, zawierającego około 0,8% czynnego chloru, mieszamy z 1,5 g jodku potasowego w 20 ml wody. Do roztworu dodajemy 20—30 kropli stężonego kwasu solnego i miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 3,55 mg czynnego chloru.

Podchloryn sodowy oznaczamy miareczkując go 0,1n arseninem sodowym; końcowy punkt miareczkowania określamy brakiem zniebieszczenia bibuły nasyconej jodkiem potasu i skrobią. W otrzymanym roztworze, po zobojętnieniu go kwasem azotowym, oznaczamy chlor, związany pod postacią chlorku sodowego i podchlorynu sodowego, argentometrycznie 0,1n $AgNO_3$ wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n arseninu sodowego odpowiada 3,55 mg chloru podchlorynowego i 7,445 mg NaOCl. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 3,55 mg chloru związanego pod postacią chlorku i podchlorynu sodowego.

Chloran sodowy wraz z podchlorynem oznaczamy w roztworze manganometrycznie. Do badanego roztworu dodajemy nadmiaru 0,1n roztworu siarczanu żelazawo-amonowego i siarczanu manganawego, zakwaszamy kwasem siarkowym, gotujemy 10 min i oznaczamy nadmiar soli żelazawej 0,1n nadmanganianem potasowym.

1 ml zużytego 0,1n roztworu siarczanu żelazawo-amonowego odpowiada 1,774 mg $NaClO_3$ lub 3,7225 mg NaClO.

Wreszcie w roztworze podchlorynu możemy oznaczyć ilość wolnego wodorotlenku sodowego gotując roztwór jego z nadmiarem dwutlenku wodoru, aby utlenić podchloryn do chloranu, i miareczkując roztwór 0,1n HCl wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 4 mg NaOH.

187. Chloryn sodowy *(Natrium chlorosum)* $NaClO_2$

$M = 90{,}45$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie i etanolu. Nie rozpuszcza się w eterze. Gotowany z wodą lub ogrzany rozkłada się. Z wody krystalizuje jako $NaClO_2 \cdot 3H_2O$. Bezwodny po uderzeniu wybucha.

Otrzymywanie (I)

$$2ClO_2 + 2NaOH + MnO \longrightarrow 2NaClO_2 + MnO_2 + H_2O$$

Dwutlenek chloru w ilości około 135 g (rozcieńczony powietrzem) wpuszczamy do chłodzonej lodem mieszaniny 71 g świeżo strąconego tlenku manganawego z roztworem 80 g wodorotlenku sodowego w 800 ml wody. Podczas nasycania gazem roztwór mieszamy za pomocą mieszadła o napędzie elektrycznym. Zawiesina ciemnieje wskutek tworzenia się dwutlenku manganu. Po zakończonej reakcji roztwór mieszamy jeszcze przez godzinę, odsączamy od niego dwutlenek manganu, a roztwór zagęszczamy w próżni w temp. poniżej 50° do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy, rozpuszczamy je w etanolu, sączymy, a przesącz etanolowy odparowujemy w próżni do krystalizacji. Kryształy suszymy w próżni nad chlorkiem wapniowym.

Otrzymywanie (II)

$$2ClO_2 + Ba(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2$$

$$Ba(ClO_2)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaClO_2 + BaSO_4$$

Do 2000 ml wody chłodzonej lodem doprowadzamy dwutlenek chloru otrzymany z 245 g chloranu potasowego, 118 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$), 200 g kwasu szczawiowego i 800 ml wody. Do żółtej cieczy dodajemy, mieszając i chłodząc lodem, około 316 g sproszkowanego krystalicznego wodorotlenku barowego oraz wkraplamy 120 g 30%-owego nadtlenku wodorowego, aż roztwór odbarwi się. Odsączamy osad węglanu barowego, przesącz gotujemy i dodajemy do niego, małymi porcjami, mieszając, sproszkowany bezwodny siarczan sodowy tak długo, aż próbka przesączu nie daje osadów z siarczanem sodowym i chlorkiem barowym. Otrzymany osad siarczanu barowego odsączamy, a przesącz zagęszczamy w próżni do krystalizacji. Po ochłodzeniu w lodówce odsączamy kryształy soli trójwodnej, która suszona w eksykatorze nad wodorotlenkiem potasowym traci wodę krystalizacyjną. Wydajność ok. 156 g (54%).

Analiza. Chloryn sodowy oznacza się manganometrycznie, podobnie jak chloran. Do chlorynu sodowego dodaje się roztworu siarczanu żelazawo-amonowego, zakwasza kwasem siarkowym, gotuje przez kilka minut i 0,1n nadmanganianem potasowym miareczkuje nadmiar siarczanu żelazawego. 1 ml zużytego 0,1n roztworu soli żelazawej odpowiada 2,2612 mg $NaClO_2$.

Chloryn sodowy daje żółte osady z roztworami azotanu srebrowego i octanu ołowiawego. Z siarczanem żelazawym, zakwaszonym kwasem siarkowym, daje przemijające ametystowe zabarwienie.

188. Chloran sodowy *(Natrium chloricum)* $NaClO_3$

$M = 106{,}45$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,49; współczynnik załamania światła 1,513. Topi się w temp. 248°. Rozpuszcza się w glicerynie, etanolu i wodzie. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 79 g chloranu sodowego, w 10° — 89 g, 20° — 101 g, 30° — 113 g, 40° — 126 g, 50° — 140 g, 60° — 155 g, 70° — 172 g, 80° — 189 g i 100° — 230 g.

Gęstość wodnych roztworów chloranu sodowego w temp. 18°

$NaClO_3$ %	Gęstość	$NaClO_3$ %	Gęstość	$NaClO_3$ %	Gęstość
1	1,0053	10	1,0681	30	1,2307
2	1,0121	14	1,0977	34	1,2680
4	1,0258	18	1,1288	38	1,3085
6	1,0397	22	1,1614	40	1,3285
8	1,0538	26	1,1953		

Otrzymywanie (I)

$$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2Na + KClO_3 \longrightarrow NaClO_3 + HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2K$$

Mieszamy roztwór 350 g kwasu d-winowego w 350 ml wody z gorącym roztworem 366 g krystalicznego węglanu sodowego w 400 ml wody. Powstaje gorący roztwór winianu sodowego, który mieszamy z kolei z gorącym roztworem 320 g chloranu potasowego w 1000 ml wody. Otrzymany roztwór pozostawiamy na dobę do krystalizacji winianu jednopotasowego, który odsączamy, a przesącz odparowujemy do suchości. Pozostałość rozpuszczamy w około 200 ml wody, sączymy i wstawiamy do eksykatora nad kwasem siarkowym do krystalizacji. Sączymy 200 g kryształów chloranu sodowego, które możemy przekrystalizować z 8000 g wrzącego 90%-owego alkoholu.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2SO_4 + 2KClO_3 \longrightarrow 2NaClO_3 + K_2SO_4$$

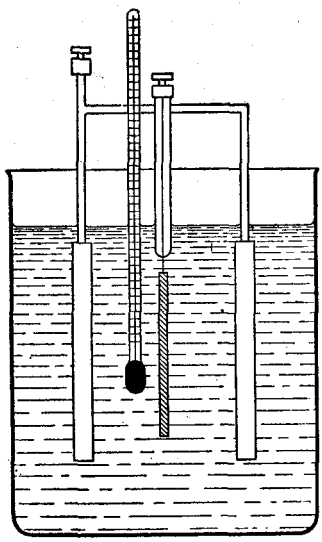
Rozpuszczamy 150 g chloranu potasowego i 180 g bezwodnego siarczanu sodowego na gorąco w 900 ml wody. Roztwór chłodzimy, dodajemy do niego

450 g alkoholu. Płyn odstawiamy na 3—4 dni, aby wykrystalizował siarczan potasowy. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je 30%-owym alkoholem, oddestylowujemy z przesączu alkohol, zagęszczamy roztwór wodny oraz odstawiamy do krystalizacji, sączymy i przemywamy nieco alkoholem wydzielone kryształy. Kryształy możemy oczyścić przez krystalizację z rozcieńczonego alkoholu.

Otrzymywanie (III)

$$NaCl + 3H_2O \longrightarrow NaClO_3 + 3H_2$$

Roztwór 160 g chlorku sodowego i 2 g dwuchromianu sodowego w 500 ml wody umieszczamy w naczyniu do elektrolizy (rys. 202). W środku naczynia umocowane są 3 elektrody w kształcie płytek (osadzone w korku). Dwie zewnętrzne — to katody z grafitu, środkowa zaś — to anoda z blachy platynowej. Elektrody umieszczone są w odległości 1 cm od siebie. W naczyniu znajduje się również termometr. Naczynie podgrzewamy do temp. 40° palnikiem gazowym, a następnie przepuszczamy przez roztwór prąd o gęstości 20 amperów na decymetr kwadratowy anody. Elektrolizę prowadzimy w temp. 40—70°. Po przepuszczeniu przez roztwór 442,2 amperogodzin prądu dodajemy roztworu około 1,66 g dwuwodnego chlorku barowego w celu strącenia jonów dwuchromianowych. Otrzymany roztwór sączymy, a w razie nadmiaru jonów barowych w przesączu wytrącamy je ilościowo roztworem siarczanu sodowego, sączymy i zagęszczamy. Najpierw krystalizuje chlorek sodowy, który odsączamy, a po silnym zagęszczeniu przesączu wykrystalizowuje chloran sodowy, który oczyszczamy przez krystalizację z rozcieńczonego alkoholu.



Rys. 202. Otrzymywanie chloranu sodowego

Analiza. Chloran sodowy oznaczamy manganometrycznie. Próbkę 0,5 g tego związku rozpuszczamy w 100 ml destylowanej wody i dodajemy roztworu siarczanu żelazawego (5 g $FeSO_4$ w 90 ml wody i 10 ml kwasu siarkowego). Roztwór umieszczamy w kolbce z wentylem odpuszczającym parę wodną, a nie wpuszczającym powietrza (Bunsena) i gotujemy przez 10 min. Następnie roztwór chłodzimy i dodajemy 10 ml roztworu siarczanu manganawego (10 g krystalicznego siarczanu manganawego w 95 ml wody i 9 ml stężonego kwasu siarkowego) oraz miareczkujemy 0,1n nadmanganianem potasowym. Równocześnie wykonujemy ślepą próbę. Różnica objętości 0,1n roztworów nadmanganianu zużytych na zmiareczkowanie siarczanu żelazawego: nieutlenionego chloranem i utlenionego, pozwala na obliczenie chloranu w próbce. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 1,7741 mg $NaClO_3$.

Chloran sodowy do analizy powinien odpowiadać normom chloranu potasowego.

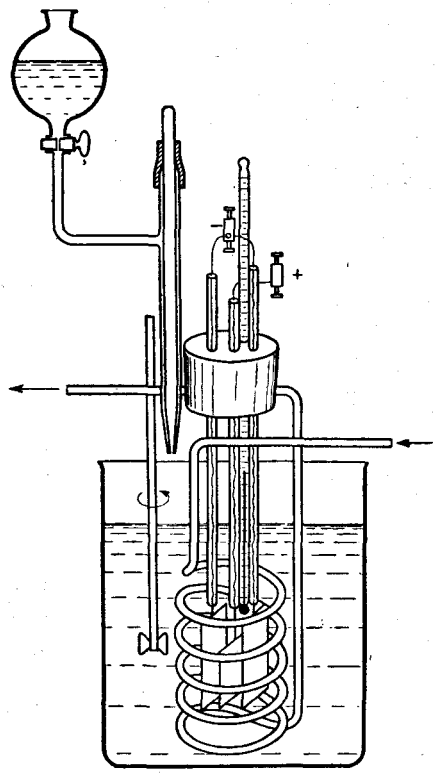
189. Nadchloran sodowy *(Natrium perchloricum)* $NaClO_4$

$M = 122{,}45$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Topi się w temp. 482° (jednocześnie następuje rozkład). Rozpuszcza się w alkoholu i wodzie. Z wody krystalizuje $NaClO_4 \cdot H_2O_4$ o $M = 140{,}47$ i $d = 2{,}02$.

Gęstość wodnych roztworów nadchloranu sodowego w temp. 18°

$NaClO_4$ w %	Gęstość	$NaClO_4$ w %	Gęstość
1	1,0051	14	1,0943
2	1,0116	18	1,1241
4	1,0247	22	1,1554
6	1,0381	26	1,1883
8	1,0517	30	1,2227
10	1,0656	34	1,2591
12	1,0798	38	1,2969



Rys. 203. Otrzymywanie nadchloranu sodowego

Otrzymywanie

$$NaClO_3 + H_2O \longrightarrow NaClO_4 + H_2$$

Do elektrolizy chloranu sodowego, w celu otrzymania nadchloranu, używamy aparatu podanego na rys. 203. W aparacie tym anoda i katody, wykonane z blachy platynowej, otoczone są wężownicą z rurki szklanej, przez którą przepływa woda chłodząca elektrolizowany roztwór. Do elektrolizy używamy roztworu 100—250 g chloranu sodowego rozpuszczonego w 500 ml wody. Podczas elektrolizy gęstości prądu na anodzie i katodach wynoszą 8—12 amperów na decymetrk wadratowy ich powierzchni (w temp. 25°). Roztwór miesza się mieszadłem o napędzie elektrycznym i wkrapla z biurety 25%-owy roztwór H_2SO_4 tak, aby odczyn roztworu elektrolizowanego był stale słabo kwaśny. Elektrolizę prowadzimy tak długo, aż z próbki roztworu gotowanej z kwasem solnym nie będzie wydzielał się chlor. Po elektrolizie roztwór sączymy, odparowujemy do suchości i pozostałość krystalizujemy z rozcieńczonego alkoholu.

Analiza. W tyglu niklowym stapiamy 1 g nadchloranu sodowego z 5 g sproszkowanego azotynu sodowego. Mieszaninę utrzymujemy w stanie stopionym przez $^1/_2$ godz. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w 500 ml wody i bierzemy 100 ml płynu do analizy. Dodajemy do niego 20 ml 0,1n azotanu srebrowego i 20 ml kwasu azotowego (o $d = 1{,}15$), po czym ogrzewamy w temp. 100°, aby usunąć tlenki azotu. Następnie dodajemy 5 ml nasyconego roztworu ałunu żelazowego i miareczkujemy nadmiar niezwiązanego azotanu srebrowego 0,1n siarkocyjankiem amonowym. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 12,245 mg $NaClO_4$.

190. Bromek sodowy *(Natrium bromatum)* NaBr

$M = 102{,}91$

Własności. Tworzy bezbarwne, o słonym smaku kryształy, których gęstość wynosi 3,205. Topi się w temp. 755°. Wrze w temp. 1390°. Rozpuszcza się słabo w alkoholu. Z wodą tworzy sól dwuwodną $NaBr \cdot 2H_2O$ o gęstości 2,176; traci ona wodę krystalizacyjną już w temp. 51°. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 44,3 g tej soli, w 20° — 47,5 g, w 30° — 49,4 g, w 40° — 51,4 g, w 50° — 53,7 g. W temp. 80° 100 g wody rozpuszcza 54,2 g bezwodnego bromku sodowego, w 100° — 54,8 g.

Gęstość wodnych roztworów bromku sodowego w temp. 20°

NaBr w %	Gęstość	NaBr w %	Gęstość	NaBr w %	Gęstość
1	1,0060	10	1,0803	28	1,2608
2	1,0139	12	1,0981	30	1,2841
4	1,0298	16	1,1352	35	1,3462
6	1,0462	20	1,1745	40	1,4138
8	1,0631	24	1,2163		

Otrzymywanie

$$3Fe + 4Br_2 \longrightarrow Fe_3Br_8$$

$$Fe_3Br_8 + 4Na_2CO_3 + xH_2O \longrightarrow 8NaBr + Fe_3O_4 \cdot xH_2O + 4CO_2$$

W zlewce, zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym i wkraplacz, umieszczamy 500 g opiłków żelaznych i 4000 ml wody. Zawartość zlewki mieszamy i stopniowo wkraplamy pod powierzchnię cieczy 964 g bromu. Ciecz przybiera zabarwienie zielone i nagrzewa się silnie, a żelazo rozpuszcza się powoli w wodzie. Otrzymany roztwór odsączamy od żelaza, a do przesączu, mieszając powoli, dodajemy 320 g bromu. Płyn brunatnieje. Roztwór ten ogrzewamy do wrzenia i stopniowo dodajemy do niego 2320 g krystalicznego węglanu sodowego rozpuszczonego w 10 000 ml wody. Ciecz silnie pieni się. Powstałą ciemną zawiesinę gotujemy tak długo, aż próbka przesączu jest

bezbarwna i nie zawiera żelaza (nie mętnieje od roztworu węglanu sodowego), a następnie sączymy na gorąco; czarny osad przemywamy gorącą wodą. Przesącz zakwaszamy z lekka kwasem bromowodorowym i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu sączymy bromek sodowy, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy w temp. 100°. Przesącze zagęszczone dają nowe porcje tego związku.

Analiza. Brom w bromku sodowym oznaczamy argentometrycznie miareczkując jego roztwór 0,1n azotanem srebrowym wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 10,291 mg NaBr.

Bromek sodowy nie powinien zawierać potasu (barwa płomienia oglądana przez szkło kobaltowe). Roztwór wodny bromku sodowego powinien być obojętny, nie powinien dawać osadu z kwasem siarkowym (Ba), jak również nie powinien barwić się na żółto (BrO_3). Roztwór bromku sodowego nie powinien: ciemnieć od siarkowodoru (metale ciężkie); mętnieć od chlorku barowego (SO_4), fosforanu sodowego i amoniaku (Mg); barwić się na kolor błękitny od żelazocyjanku potasowego, zakwaszonego kwasem solnym (Fe); niebieszczyć skrobi po dodaniu chlorku żelazowego (J).

191. Podbromin sodowy *(Natrium hypobromosum)* NaOBr

$M = 118{,}01$

Własności. Znany tylko w roztworach wodnych. W roztworach tych po ogrzaniu następuje rozkład podbrominu sodowego, przy czym powstaje bromian i bromek sodowy.

Otrzymywanie

$$Br_2 + 2NaOH \longrightarrow NaOBr + NaBr + H_2O$$

Do roztworu 80 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody, chłodzonego lodem, dodajemy stopniowo, mieszając, ok. 80 g bromu, tak aby temperatura roztworu nie przekroczyła 10°. Odczyn roztworu powinien być słabo alkaliczny.

Analiza. W roztworze podbrominu oznaczamy bromek sodowy, podbromin sodowy, bromian sodowy i wodorotlenek sodowy metodami podanymi przy podchlorynie sodowym.

192. Bromian sodowy *(Natrium bromicum)* $NaBrO_3$

$M = 150{,}91$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,339; współczynnik załamania światła 1,594. Topi się w temp. 381°. Nie rozpuszcza się w alkoholu. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 27,4 g tej soli, w 100° — 90,9 g.

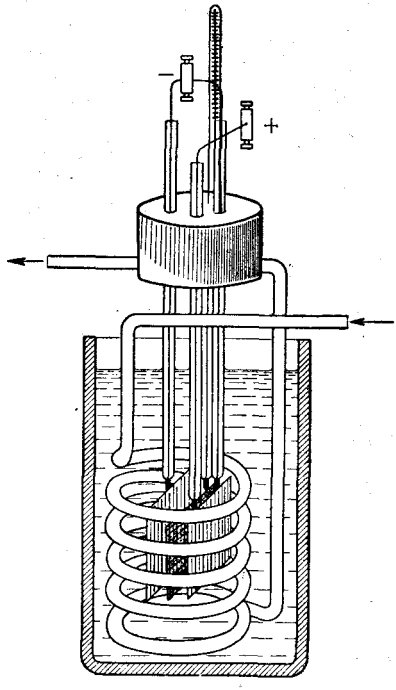
Otrzymywanie (I)

$$3Br_2 + 6NaOH \longrightarrow NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2O$$

Do roztworu 460 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody wkraplamy stopniowo, mieszając, 800 g bromu. Otrzymany roztwór gotujemy przez godzinę i ochładzamy. Krystalizuje bromian sodowy, który odsączamy i oczyszczamy przez krystalizację z wody tak długo, aż nie zawiera bromku (nie żółknie po zakwaszeniu roztworu wodnego).

Otrzymywanie (II)

$$NaBr + 3H_2O \longrightarrow NaBrO_3 + 3H_2$$



Rys. 204. Otrzymywanie bromianu sodowego

W aparacie podanym na rys. 204, którego anoda i katoda są zrobione z blachy platynowej, chłodzonym wężownicą szklaną, przez którą przepływa woda, elektrolizujemy w temp. 35—45° roztwór 200 g bromku sodowego i 1 g dwuchromianu sodowego w 500 ml wody. Gęstość prądu na anodzie i katodzie wynosi 10—20 amperów na decymetr kwadratowy ich powierzchni czynnej. Przez aparat przepuszczamy 450 amperogodzin prądu. Roztwór sączymy, zagęszczamy do 200 ml i ochładzamy. Krystalizuje bromian sodowy, który przemywamy niewielką ilością wody i oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. Bromian oznaczamy jodometrycznie. 10 ml roztworu, otrzymanego przez zmieszanie 1,25 g bromianu z 200 ml wody, zadajemy 3 g jodku potasowego i zakwaszamy 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$), po czym miareczkujemy wydzielony jod tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 2,5152 mg $KBrO_3$.

Czysty bromian sodowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 4 mg% NaOH, 13 mg% $HBrO_3$, 10 mg% Br, 5 mg% SO_4, 0,8 mg% Pb (metali ciężkich) i 1 mg% Fe.

193. Jodek sodowy *(Natrium jodatum)* NaJ

$M = 149{,}92$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,667. Topi się w temp. 651°. Wrze w temp. 1300°. Rozpuszcza się w etanolu, acetonie i gli-

cerynie. Z wodą tworzy sól dwuwodną $NaJ \cdot 2H_2O$ o gęstości 2,448. Sól ta rozpuszcza się w wodzie. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 158,7 g $NaJ \cdot 2H_2O$, w 10° — 168,6 g, w 20° — 178,7 g, w 30° — 190,3 g, w 40° — 205 g, w 50° — 227,8 g, a w 60° — 256,8 g. W 100 g wody w temp. 70° rozpuszcza się 294 g bezwodnego jodku sodowego, w 80° — 296 g, a w 100° — 302 g.

Gęstość wodnych roztworów jodku sodowego w temp. 20°

NaJ w %	Gęstość	NaJ w %	Gęstość	NaJ w %	Gęstość
1	1,0060	10	1,0808	28	1,2663
2	1,0138	12	1,0988	35	1,3556
4	1,0298	16	1,1366	40	1,4271
6	1,0463	20	1,1769	50	1,5942
8	1,0633	24	1,2201	60	1,8038

Otrzymywanie (I)

$$3Fe + 4J_2 \longrightarrow Fe_3J_8$$

$$Fe_3J_8 + 4Na_2CO_3 + xH_2O \longrightarrow 8NaJ + Fe_3O_4 \cdot xH_2O + 4CO_2$$

100 g opiłków żelaznych zalewamy w zlewce 1000 ml wody. Umieszczamy mieszadło o napędzie elektrycznym i stopniowo dodajemy 300 g sproszkowanego jodu. Opiłki rozpuszczają się, przy czym powstaje zielonkawy roztwór jodku żelazawego. Roztwór odsączamy od osadu żelaza, a osad przemywamy wodą. Przesącze mieszamy i dodajemy do nich 100 g sproszkowanego jodu. Jod rozpuszcza się, a roztwór brunatnieje od jodku żelazowego. Otrzymany roztwór stopniowo wlewamy do roztworu 450 g krystalicznego węglanu sodowego w 1200 ml wody. Powstaje ciemny osad. Próbka roztworu znad osadu nie powinna zawierać żelaza (w razie obecności żelaza wytrącamy je niewielką ilością węglanu sodowego). Uwolniony od żelaza roztwór sączymy, a osad przemywamy gorącą wodą. Alkaliczne przesącze zakwaszamy słabo kwasem jodowodorowym. Przesącz odbarwiamy węglem na gorąco i odparowujemy, po czym pozostawiamy go na kilka dni do krystalizacji i odsączamy wydzielone kryształy. Po zagęszczeniu przesączów uzyskujemy jeszcze niewielkie ilości tego związku chemicznego. Wydajność 450—470 g. Otrzymujemy sól dwuwodną, która w temp. 120—140° traci wodę krystalizacyjną.

Otrzymywanie (II)

$$2Na_2S + J_4 \longrightarrow 4NaJ + 2S$$

Rozpuszczamy w 300 ml wody 100 g siarczku sodowego i sączymy. Przesącz mieszamy, chłodzimy lodem i dodajemy małymi porcjami około 106 g sproszkowanego jodu, aż roztwór przybierze żółte zabarwienie. Odbarwiamy go dodając niewielką ilość roztworu siarczku sodowego i sączymy. Jeśli roztwór zawiera ślady siarczanów, usuwamy je wytrącając ilościowo jodkiem barowym.

Ewentualny nadmiar soli barowej strącamy na gorąco węglanem sodowym; roztwór sączymy i zakwaszamy lekko kwasem jodowodorowym, zagęszczamy do krystalizacji i postępujemy tak, jak podano wyżej.

Analiza. Jodek sodowy oznacza się argentometrycznie miareczkując go 0,1n azotanem srebrowym wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 14,992 mg NaJ. Roztwór jodku sodowego powinien reagować obojętnie i nie powinien dawać reakcji na: metale ciężkie, bar, siarczany, szczawiany, fosforany, żelazo, cyjanki, azotany i potas.

Po zakwaszeniu nie powinien żółknąć (JO_3). Osad wytrącony przez azotan srebrowy z jodku sodowego i wytrząsany z amoniakiem nie powinien dawać po zakwaszeniu zmętnienia (Cl, Br) lub zaciemnienia (S_2O_3).

194. Jodan sodowy *(Natrium jodicum)* $NaJO_3$

$M = 197{,}92$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 4,277, rozkładające się po ogrzaniu. Rozpuszcza się w kwasie octowym. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 2,5 g jodanu sodowego, w 100° — 34 g.

Otrzymywanie (I)

$$2NaClO_3 + 2J \longrightarrow 2NaJO_3 + Cl_2$$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną rozpuszczamy 125 g chloranu sodowego w 500 ml wody, ogrzewamy do temp. 45—50°, dodajemy 2 ml dymiącego lub stężonego kwasu azotowego, a następnie porcjami — 100 g sproszkowanego jodu. Zachodzi silna reakcja. Jod, który przesublimował do chłodnicy, z powrotem wrzucamy do kolby i podgrzewamy tak długo, aż powstanie bezbarwna ciecz. Po ochłodzeniu w lodzie krystalizuje jodan sodowy, który odsączamy, przemywamy wodą z lodu i przekrystalizowujemy z wody. Z przesączów po zagęszczeniu uzyskujemy resztę tej soli.

Otrzymywanie (II)

$$2HJO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaJO_3 + CO_2 + H_2O$$

Rozpuszczamy w 500 ml gorącej wody 176 g kwasu jodowego. Do gorącego roztworu dodajemy małymi porcjami, mieszając, 53 g bezwodnego sproszkowanego węglanu sodowego. Roztwór z początku pieni się, a następnie staje się przejrzysty. Po pewnym czasie wytrąca się z niego krystaliczny jodan sodowy.

Roztwór zagęszczamy, ochładzamy lodem i odsączamy wydzielone kryształy, które przemywamy zimną wodą i krystalizujemy z wody.

Analiza. Jodan sodowy oznaczamy jodometrycznie. Próbkę (1,5 g) tej soli rozpuszczamy w 200 ml wody. Do 20 ml tego roztworu dodajemy 3 g jodku potasowego i 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$), po czym rozcieńczamy go do objętości 100 ml wodą i miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 3,2986 mg $NaJO_3$.

195. Paranadjodan trójsodowy *(Natrium paraperjodicum)* $Na_3H_2JO_6$

$M = 293{,}93$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym. Rozpuszcza się trudno w wodzie gorącej. Nie rozpuszcza się prawie w zimnej wodzie.

Otrzymywanie (I)

$$NaJO_3 + 4NaOH + Cl_2 \longrightarrow Na_3H_2JO_6 + 2NaCl + H_2O$$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, której wylot nakryto odwróconą zlewką, rozpuszczamy 125 g chloranu sodowego w 500 ml wody o temp. 45°. Roztwór zakwaszamy 2 ml stężonego kwasu azotowego, dodajemy 100 g jodu i podgrzewamy do temp. 50°. Zachodzi gwałtowna reakcja. Po reakcji zrzucamy jod, który zebrał się w chłodnicy, do roztworu i ogrzewamy go tak długo, aż stanie się bezbarwny. W razie zbyt silnej reakcji chłodzimy kolbę w wodzie.

Do otrzymanego roztworu dodajemy 140 g wodorotlenku sodowego i 100—200 ml wody (jeśli trzeba), gotujemy i po rozpuszczeniu soli doprowadzamy chlor, po czym mieszamy roztwór mieszadłem o napędzie elektrycznym. Chlor doprowadzamy tak długo, aż roztwór nie wykazuje odczynu alkalicznego i przestaje absorbować chlor, a następnie alkalizujemy go słabo wodorotlenkiem sodowym, ochładzamy i odsączamy wytrącony osad oraz przemywamy go wodą z lodem i suszymy w temp. 110°. Wydajność 225 g.

Otrzymywanie (II)

$$NaJO_3 + 4NaOH + K_2S_2O_8 \longrightarrow Na_3H_2JO_6 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Roztwór jodanu sodowego otrzymany ze 100 g jodu zadajemy 40 g wodorotlenku sodowego dodawanego porcjami. Otrzymany roztwór dopełniamy do objętości 1200 ml wodą, mieszamy, gotujemy i dodajemy 213 g nadsiarczanu potasowego, a następnie 170 g wodorotlenku sodowego porcjami. Gotujemy przez 15 min, ochładzamy do temp. 40°, sączymy przez lejek ze szkła porowatego, przemywamy wodą z lodem i suszymy w temp. 110°. Wydajność 227 g.

Analiza. Nadjodan sodowy i inne nadjodany możemy oznaczać jodometrycznie. Próbkę nadjodanu zalewamy 20 ml wody i dodajemy 5—10 kropli 6n kwasu solnego. Nadjodan rozpuszcza się. Roztwór dopełniamy do objętości 100 ml wodą, dodajemy stężonego roztworu boraksu do odczynu alkalicznego wobec papierka fenoloftaleinowego, a następnie kwasu borowego i boraksu, aby otrzymać reakcję słabo alkaliczną. Na koniec dodajemy jodku potasowego. W tych warunkach nadjodan redukuje się do jodanu. Uwolniony jod miareczkujemy 0,1n arseninem sodowym.

Paranadjodan trójsodowy można też oznaczać acydymetrycznie. Podczas gotowania go z obojętnym roztworem nadtlenku wodorowego uwalnia się wodorotlenek sodowy, który miareczkujemy 0,1n kwasem solnym.

$$Na_3H_2JO_6 + H_2O_2 \rightarrow NaJO_3 + 2NaOH + H_2O + O_2$$

196. Metanadjodan sodowy *(Natrium metaperjodicum)* $NaJO_4$

$M = 213{,}92$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie. W temperaturach poniżej 34,4° tworzy sól trójwodną $NaJO_4 \cdot 3H_2O$.

Otrzymywanie (I)

$$Na_3H_2JO_6 + 2HNO_3 \longrightarrow NaJO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O$$

100 g paranadjodanu trójsodowego zalewamy 200 ml wody, mieszamy i dodajemy 55 ml stężonego kwasu azotowego. Roztwór sączymy przez azbest, a przesącz zagęszczamy do pojawienia się kryształów. Kryształy odsączamy po ochłodzeniu do temp. 20°, przemywamy wodą z lodu i suszymy w temp. 110°. Wydajność 62 g. Z przesączu otrzymujemy jeszcze 10—12 g tej soli, gdy nasycimy go azotanem sodowym.

Otrzymywanie (II)

$$HJO_4 + NaOH \longrightarrow NaJO_4 + H_2O$$

228 g kwasu nadjodowego rozpuszczamy w 1000 ml wody oraz dodajemy około 47 g wodorotlenku sodowego w stężonym roztworze wodnym do zobojętnienia. Otrzymany roztwór sączymy, zagęszczamy w próżni do 250 ml, ochładzamy i odsączamy wydzielone kryształy przez lejek ze szkła porowatego, a następnie suszymy je w temp. 100—110°. Wydajność 80%. Sól rozpuszcza się w temp. 20° w ok. 10-ciu częściach wody.

Analiza. 0,36 g preparatu rozpuszczamy w 100 ml wody, dodajemy 7,5 g dwuwęglanu sodowego i 3 g jodku potasowego, pozostawiamy w zakorkowanej kolbce ze szklanym korkiem w ciemności na 15 min i miareczkujemy 0,1n arseninem sodowym. 1 ml arseninu odpowiada 10,696 mg $NaJO_4$.

197. Fluorek sodowy *(Natrium fluoratum)* NaF

$M = 42{,}0$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 2,79 i współczynniku załamania światła 1,336. Topi się w temp. 980°. Wrze w temp. 1700°. Rozpuszcza się słabo w etanolu. W 100 g wody w temp. 15° rozpuszcza się 4 g tej soli.

Otrzymywanie (I)

$$Na_2CO_3 + 2HF \longrightarrow 2NaF + CO_2 + H_2O$$

Gotujemy roztwór 100 g węglanu sodowego w 300 g wody oraz dodajemy stopniowo, mieszając, roztworu wodnego kwasu fluorowodorowego do reakcji obojętnej roztworu. Roztwór zagęszczamy do krystalizacji, chłodzimy i odsączamy wydzielone kryształy, które przemywamy zimną wodą.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2SiF_6 + 2Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 6NaF + 2CO_2 + H_2SiO_3$$

100 g sproszkowanego fluorokrzemianu sodowego i 112 g sproszkowanego bezwodnego węglanu sodowego zadajemy w misce porcelanowej niewielką ilością wody, tak aby powstała gęsta papka. Papkę tę gotujemy, dodając do niej wody, tak długo, aż przestanie wydzielać się z niej dwutlenek węgla. Pozostałość gotujemy z wrzącą wodą i odsączamy od wydzielonej krzemionki, którą przemywamy gorącą wodą. Przesącze odparowujemy do suchości, mieszamy z 1/5 ciężaru pozostałości węglanu amonowego i prażymy odpędzając sole amonowe. Pozostałość rozpuszczamy w gorącej wodzie, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy fluorku sodowego i przemywamy je zimną wodą, po czym suszymy w temp. 110°.

Otrzymywanie (III)

$$Na_3AlF_6 + 6NaOH \longrightarrow 6NaF + Al(ONa)_3 + 3H_2O$$

Sproszkowany kriolit gotujemy z nadmiarem 24%-owego wodorotlenku sodowego tak długo, aż próbka mieszaniny będzie się rozpuszczała w wodzie. Po ochłodzeniu wytrąca się z roztworu surowy fluorek sodowy, który odsączamy i przemywamy zimną wodą. Z przesączu wytrącamy glin roztworem krzemianu sodowego. Wytrącony krzemian glinowy sączymy i przemywamy wodą. Przesącz nasycamy dwutlenkiem węgla, odsączamy wytrąconą krzemionkę, którą przemywamy wodą, i zagęszczamy do krystalizacji resztę roztworu fluorku sodowego, po czym chłodzimy, odsączamy osad i przemywamy go wodą. Obie porcje soli oczyszczamy przez krystalizację z wody. Metodą tą otrzymuje się fluorek sodowy w przemyśle.

Analiza. Próbkę fluorku sodowego rozpuszczamy w 20 ml wody, dodajemy 3 krople wskaźnika (mieszamy 3 ml 0,4%-owego wodnego roztworu $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ z 2 częściami alkoholowego 0,4%-owego roztworu alizarynosulfonianu sodu), ostrożnie zakwaszamy rozcieńczonym kwasem solnym do odbarwienia roztworu oraz miareczkujemy 0,1n azotanem torowym do barwy fioletowej. 1 ml 0,1n $Th(NO_3)_4$ odpowiada 4,2 mg NaF.

198. Wodorosiarczek sodowy *(Natrium hydrosulfuratum)* NaSH

$M = 56{,}06$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie, etanolu i metanolu. Nie rozpuszcza się w eterze, chloroformie i dwusiarczku węgla.

Otrzymywanie (I)

$$2Na + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2NaOC_2H_5 + H_2$$

$$2H_2S + 2NaOC_2H_5 \longrightarrow 2NaSH + 2C_2H_5OH$$

Rozpuszczamy 23 g sodu w 300 ml absolutnego etanolu, ogrzewając go w kolbie pod chłodnicą zwrotną chronioną rurką z chlorkiem wapniowym od wilgoci powietrza. Otrzymany roztwór nasycamy suchym siarkowodorem tak długo, aż siarkowodór znajduje się w nadmiarze (silna woń płynu). Z roztworu tego możemy wytrącić krystaliczny wodorosiarczek sodowy przez ostrożne dodawanie suchego eteru. Osad odsączamy i przemywamy eterem

Otrzymywanie (II)

$$NaOH + H_2S \longrightarrow NaSH + H_2O$$

10—20%-owy roztwór wodorotlenku sodowego nasycamy siarkowodorem. Nadmiar siarkowodoru z roztworu możemy odpędzić parą wodną. Wodorosiarczek oznacza się w roztworze i używa go do syntez. Zamiast wodnego roztworu wodorotlenku sodowego można użyć do nasycania roztworu siarczku sodowego.

Analiza. Rozcieńczony roztwór wodorosiarczku sodowego, zobojętniony kwasem octowym, zadajemy nadmiarem 0,1n roztworu jodu. Roztwór odstawiamy na kilka minut i miareczkujemy nadmiar jodu 0,1n $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi. 1 ml 0,1n jodu odpowiada 2,806 mg NaSH.

199. Siarczek sodowy *(Natrium sulfuratum)* Na_2S

$M = 78{,}05$

Własności. Żółtawa bezpostaciowa masa o gęstości 1,856, topiąca się w temp. ok. 920°. Rozpuszcza się trudno w etanolu. Nie rozpuszcza się w eterze. W 100 g wody w temp. 10° rozpuszcza się 15,4 g siarczku sodowego, w 90° — 59,2 g. Siarczek sodowy tworzy bezbarwną krystaliczną sól dziewięciowodną $Na_2S \cdot 9H_2O$ o gęstości 2,471, rozpuszczalną w etanolu i rozkładającą się po ogrzaniu do wyższych temperatur. W 100 g wody rozpuszcza się w temp. 10° — 13,36 g tej soli, w 20° — 15,8 g, w 30° — 18,4 g i w 40° — 22,2 g. W tej ostatniej temperaturze tworzy się sól sześciowodna $Na_2S \cdot 6H_2O$. W 100 g wody w temp. 50° rozpuszcza się 26,7 g soli sześciowodnej, w 60° — 28,1 g, w 70° — 30,22 g, w 80° — 32,95 g i w 90° — 36,42 g.

Gęstość roztworów wodnych siarczku sodowego w temp. 18°

Na_2S w %	Gęstość	Na_2S w %	Gęstość
1	1,010	10	1,115
2	1,021	12	1,139
4	1,044	14	1,163
6	1,067	16	1,189
8	1,091	18	1,214

Otrzymywanie (I)

$$2NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2H_2O$$

100 g 50%-owego wodnego roztworu NaOH nasycamy siarkowodorem. Podczas nasycania wytrąca się krystaliczny produkt przyłączenia wodorotlenku sodowego do siarczku sodowego. Po dalszym nasycaniu kryształy te rozpuszczają się. Otrzymany roztwór o silnej woni siarkowodoru mieszamy ze 100 g 50%-owego wodorotlenku sodowego i odstawiamy na kilka dni do krystalizacji. Wytworzone kryształy odsączamy i przemywamy zimną wodą. Kryształy te prażone w kolbie oddają wodę i przechodzą w siarczek bezwodny. Suszenie najlepiej przeprowadza się w strumieniu suchego azotu lub wodoru, ogrzewając kolbę na łaźni olejowej w temp. 140°.

Otrzymywanie (II)

Roztwór o składzie 450 g wodnego wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}44$) i 900 ml wody nasycamy siarkowodorem, dodajemy 550 g tegoż roztworu NaOH i po zmieszaniu pozostawiamy w lodówce na dobę. Wydzielone kryształy odsączamy i suszymy bibułą.

Otrzymywanie (III)

$$Na_2SO_4 + 4C \longrightarrow Na_2S + 4CO$$

Tygiel szamotowy napełniamy sproszkowaną mieszaniną 200—300 g bezwodnego sproszkowanego siarczanu sodowego ze 100—200 g sproszkowanego węgla drzewnego. Tygiel umieszczamy w piecu muflowym i mieszaninę topimy w temp. 700—800°. Ze stopu wydzielają się bańki tlenku węgla. Stop następnie nieco gęstnieje i jeżeli próbka jego, rozpuszczona w wodzie, przesączona, zakwaszona i zadana chlorkiem barowym, nie daje osadu siarczanu barowego, stop wylewamy na płytę; po zakrzepnięciu kruszymy go na kawałki i wygotowujemy gorącą wodą. Przesącz sączymy i zagęszczamy do krystalizacji, po czym pozostawiamy w zamkniętym naczyniu przez tydzień w lodówce. Wydzielone kryształy sączymy, przemywamy nieco zimną wodą i suszymy w bibule (przez wyciskanie). Siarczek sodowy oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. Siarczek sodowy oznaczamy jodometrycznie. 0,2 g siarczku rozpuszczamy w 20 ml wody, po czym mieszamy z 20 ml 0,1n roztworu jodu i 100 ml wody. Roztwór zakwaszamy 3 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$) i miareczkujemy nadmiar jodu 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml zużytego 0,1n jodu odpowiada 12,01 mg $Na_2S \cdot 9H_2O$.

Siarczyny i tiosiarczany w siarczku sodowym oznaczamy jodometrycznie po wytrąceniu siarczku w postaci siarczku cynkowego. W tym celu 1 g siarczku sodowego, rozpuszczonego w 100 ml wody, mieszamy z 2 g siarczanu cynkowego w 200 ml wody, po czym wytrząsamy, odstawiamy na 30 min, sączymy, przemywamy osad wodą, a w przesączu oznaczamy siarczyny i tiosiarczany miareczkując 0,1n jodem wobec skrobi. 1 ml 0,1n J odpowiada 3,2 mg SO_2 i 1,6 mg S. Siarczek sodowy powinien zawierać najwyżej 50 mg% tej siarki. Związek ten

powinien zawierać najwyżej 2,5% azotu ogólnego zmiareczkowanego jako amoniak (po redukcji roztworu preparatu stopem Devarda).

Krystaliczny siarczek sodowy powinien zawierać nie mniej niż 97% $Na_2S \cdot 9H_2O$.

200. Dwusiarczek sodowy *(Natrium bisulfuratum)* Na_2S_2

$M = 110{,}06$

Własności. Tworzy żółte kryształy. Rozpuszcza się w wodzie, etanolu i metanolu. Nie rozpuszcza się w eterze. Topi się w temp. 473°, przy czym w temperaturze tej zachodzi jednocześnie rozkład. Z wodą tworzy krystaliczną sól pięciowodną $Na_2S_2 \cdot 5H_2O$.

Otrzymywanie (I)

$$8Na_2S + S_8 \longrightarrow 8Na_2S_2$$

W kolbie z chłodnicą zwrotną gotujemy 50 g sproszkowanego wodorotlenku sodowego z 200 g alkoholu w atmosferze azotu. Połowę tego roztworu nasycamy siarkowodorem i mieszamy z drugą połową. Do otrzymanego roztworu dodajemy 20 g sproszkowanej siarki oraz gotujemy w atmosferze azotu pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż siarka rozpuści się i powstanie żółta ciecz. Ciecz sączymy i pozostawiamy przez kilka dni w lodówce w zamkniętej kolbie. Wytrącają się żółte kryształy, które sączymy, przemywamy niewielką ilością etanolu i suszymy wyciskając w bibule lub w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Związek ten otrzymujemy również przez stopienie 78 g Na_2S (bezwodnego) z 32 g siarki w atmosferze azotu (w temp. 500° przez 45 min).

Otrzymywanie (II)

36 g krystalicznego siarczku sodowego rozpuszczamy w 150 ml wody lub etanolu, dodajemy 4,8 g sproszkowanej siarki i gotujemy w kolbie z chłodnicą zwrotną tak długo, aż powstanie żółty roztwór, używany do syntez.

Analiza. Dwusiarczek sodowy oznacza się jodometrycznie, podobnie jak siarczek sodowy. 1 ml 0,1n J odpowiada 5,5057 mg Na_2S_2.

201. Podsiarczyn sodowy *(Natrium hyposulfurosum)* $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$

[Hydrosiarczyn sodowy (*Natrium hydrosulfurosum*)]

$M = 210{,}15$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy łatwo utleniające się pod wpływem tlenu powietrza. Rozpuszcza się dobrze w wodzie. Nie rozpuszcza się w alkoholu. Po ogrzaniu z wodą ulega rozkładowi.

Otrzymywanie (I)

$$2NaHSO_3 + Zn \longrightarrow Na_2S_2O_4 + ZnO + H_2O$$

W kolbie chłodzonej lodem oraz zaopatrzonej w termometr i mieszadło o napędzie elektrycznym umieszczamy 250 g roztworu dwusiarczynu sodowego (o gęstości 40° Bé) i dodajemy 540 g roztworu dwutlenku siarki w wodzie (o gęstości 4° Bé). Roztwór mieszamy energicznie i dodajemy stopniowo, porcjami, 42 g przesianego pyłu cynkowego tak, aby temperatura utrzymywała się w granicach 30—40°. Po dodaniu pyłu roztwór mieszamy jeszcze 2 godz w temperaturze pokojowej, po czym dodajemy mleka wapiennego z 42 g wapna palonego i 200 ml wody. Otrzymany roztwór mieszamy przez 6 godz, sączymy i wyciskamy osad. Czynności te najlepiej jest prowadzić w atmosferze azotu. Przesącz mieszamy i dodajemy do niego (w temp. 40—50°) zmielonej soli kuchennej tak, aby wysolić podsiarczyn sodowy. Po wytrąceniu tej soli, odsączamy ją, przemywamy 50%-owym wodnym roztworem acetonu i acetonem bezwodnym, a następnie suszymy w próżni.

Otrzymywanie (II)

1450 g 27,5%-owego roztworu wodorotlenku sodowego i 2000 ml wody umieszczamy w kolbie z termometrem i mieszadłem o napędzie elektrycznym, dodajemy 400 g przesianego pyłku cynkowego, mieszamy i, chłodząc lodem w temp. 30—40°, nasycamy roztwór dwutlenkiem siarki. Roztwór pozostawiamy na noc w atmosferze azotu i dodajemy do niego, mieszając, 400 g wapna palonego zlasowanego 1200 ml wody. Pył mieszamy w atmosferze azotu przez 12 godz, sączymy i wyciskamy osad. Z przesączu wysalamy podsiarczyn sodowy solą kuchenną, sączymy go i przemywamy 25%-owym roztworem tej soli oraz acetonem, po czym suszymy w strumieniu gazu świetlnego lub azotu. Podsiarczyn sodowy można oczyszczać przez rozpuszczenie w wodzie i wytrącanie alkoholem.

Czysty podsiarczyn sodowy można otrzymać przez elektrolizę stężonego wodnego roztworu siarczynu sodowego używając elektrody z blachy platynowej. Biegun ujemny znajduje się w przeponie z glinki porowatej w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego. Elektrolizę najlepiej prowadzić w atmosferze azotu lub gazu świetlnego.

Otrzymywanie (III)

$$Na_2S_2O_5 + HCO_2H \longrightarrow Na_2S_2O_4 + H_2O + CO_2$$

Rozpuszczamy na gorąco 136 g mrówczanu sodowego i 103 g 91%-owego kwasu mrówkowego w 3900 ml 84%-owego alkoholu. Roztwór umieszczamy w kolbie zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym i termometr, a następnie dodajemy do niego 320 g 98%-owego $Na_2S_2O_5$. Mieszamy i ogrze-

wamy na łaźni w temp. 70° przez $3^1/_2$ godz. Po ochłodzeniu odsączamy bezwodny podsiarczyn sodowy, przemywamy go alkoholem i suszymy w próżni.

Analiza. Odważamy 1 g podsiarczynu sodowego i umieszczamy go w kolbie (á 25 ml). Do kolby dodajemy 10 ml wody (do analizy używamy wody destylowanej pozbawionej tlenu, przegotowanej i ochłodzonej) i 10 ml 38%-owego aldehydu mrówkowego, po czym dopełniamy ją do 25 ml wodą. Otrzymany roztwór mieszamy w zakorkowanej kolbie przez 20 minut, po czym wlewamy go do 150 ml wody, zobojętniamy 1n H_2SO_4 wobec oranżu metylowego i dopełniamy do 250 ml wodą.

25 ml tego roztworu (0,1 g $Na_2S_2O_4$) zobojętniamy 0,1n NaOH wobec fenoloftaleiny, dodajemy skrobi i miareczkujemy 0,1n roztworem jodu do barwy fioletowej. Następnie odbarwiamy roztwór kroplą 0,1n $Na_2S_2O_3$ i miareczkujemy 0,1n NaOH do różowej barwy.

1 ml 0,1n NaOH odpowiada 3,482 mg $Na_2S_2O_4$.

202. Dwusiarczyn sodowy *(Natrium bisulfurosum)* $NaHSO_3$

[Wodorosiarczyn sodowy (*Natrium hydrosulfurosum*)]

$M = 104{,}06$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 1,48. Rozpuszcza się w zimnej wodzie, dobrze — w gorącej. Nie rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Rozkłada się po ogrzaniu.

Gęstość wodnych roztworów dwusiarczynu sodowego w temp. 15°

$NaHSO_3$ w %	Gęstość	$NaHSO_3$ w %	Gęstość	$NaHSO_3$ w %	Gęstość
2	1,017	12	1,124	24	1,235
4	1,044	14	1,144	28	1,268
6	1,063	16	1,165	32	1,300
8	1,084	18	1,185	36	1,330
10	1,104	20	1,202	38	1,345

Otrzymywanie

$$Na_2CO_3 + H_2O + 2SO_2 \longrightarrow 2NaHSO_3 + CO_2$$

800 g krystalicznego węglanu sodowego rozpuszczamy w 1600 ml wody, ogrzewamy do temp. 50°, mieszamy mechanicznie i nasycamy dwutlenkiem siarki tak długo, aż roztwór wydaje silną woń tego gazu. Następnie roztwór ochładzamy lodem, odsączamy około 500 g dwusiarczynu sodowego, przemywamy go nieco zimną wodą i suszymy w próżni. Resztę tej soli można otrzymać z przesączu odparowując go w próżni w temp. 50°.

Do otrzymywania tej soli zamiast węglanu sodowego możemy użyć 30—40%-owego roztworu wodorotlenku sodowego. Nasycanie prowadzimy wówczas bez podgrzewania roztworu.

Analiza. Dwusiarczyn sodowy oznaczamy jodometrycznie. 0,2 g próbkę wrzucamy do roztworu 50 ml 0,1n jodu i 50 ml wody znajdującego się w kolbie ze szklanym korkiem. Po

rozpuszczeniu się próbki miareczkujemy roztwór, zakwaszony 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$). 0,1n tiosiarczanem sodowym, aby znaleźć ilość 0,1n roztworu jodu, która przereagowała z preparatem. 1 ml 0,1n jodu odpowiada 5,203 mg $NaHSO_3$.

203. Siarczyn sodowy *(Natrium sulfurosum)* Na_2SO_3

$M = 126{,}08$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 2,633, które po silnym ogrzaniu rozkładają się. Rozpuszcza się bardzo słabo w etanolu. Krystalizowany z wody tworzy bezbarwną krystaliczną sól siedmiowodną $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ o $M = 252{,}16$ i gęstości 1,561. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 13,9 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, w 10° — 20 g, w 20° — 26,9 g, w 30° — 36 g, w 40° — 28 g siarczynu sodowego bezwodnego, w 50° — 28,2 g (bezwodnego), w 60° — 28,8 g (bezwodnego), w 80° — 28,3 g (bezwodnego).

Gęstość wodnych roztworów siarczynu sodowego w temp. 19°

Na_2SO_3 w %	Gęstość	Na_2SO_3 w %	Gęstość
1	1,0078	10	1,0948
2	1,0172	12	1,1146
4	1,0363	14	1,1346
6	1,0556	16	1,1549
8	1,0751	18	1,1755

Otrzymywanie (I)

$$2NaOH + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

200 g wodorotlenku sodowego rozpuszczamy w 400 ml wody i nasycamy, podgrzewając do temp. 40°, dwutlenkiem siarki tak, aż roztwór stanie się obojętny na lakmus. Następnie dodajemy nieco stężonego roztworu wodorotlenku sodowego do odczynu alkalicznego. Otrzymany roztwór odstawiamy do krystalizacji w lodówce. Wydzielone kryształy sączymy i przemywamy niewielką ilością wody. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy nowe porcje tej soli.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2CO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + CO_2$$

200 g węglanu sodowego rozpuszczamy w 400 g wody, podgrzewamy do temp. 40—50° i nasycamy dwutlenkiem siarki tak długo, aż odczyn roztworu przestanie być alkaliczny. Następnie dolewamy do niego nieco stężonego roztworu węglanu sodowego do reakcji słabo alkalicznej i pozostawiamy w lodówce do krystalizacji. Kryształy sączymy i przemywamy niewielką ilością zimnej wody. Z przesączów po zagęszczeniu otrzymujemy nowe porcje tej soli. Z zagęszczonych przesączów sól tę można również wytrącić alkoholem.

Na skalę nieco większą siarczyn sodowy otrzymuje się ze sproszkowanej sody zwilżonej wodą i umieszczonej w wieży absorpcyjnej, przez którą przepuszcza się dwutlenek siarki tak długo, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla (nie powoduje zmętnienia wody barytowej).

Analiza. Siarczyn sodowy oznaczamy jodometrycznie. 0,2 g próbkę siarczynu umieszczamy w kolbie ze szklanym korkiem, a następnie zalewamy 50 ml 0,1n roztworu jodu oraz 50 ml wody. Po rozpuszczeniu próbki roztwór zakwaszamy 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$) i miareczkujemy nadmiar jodu 0,1n tiosiarczanem sodowym. 1 ml 0,1n J odpowiada 12,608 mg $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ lub 6,3025 mg Na_2SO_3.

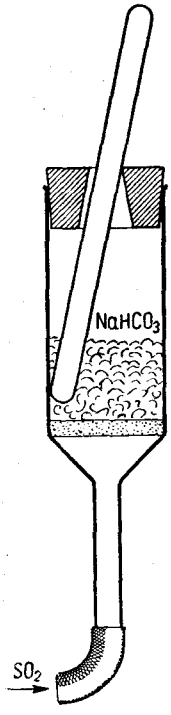
Czysty siarczyn sodowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 20 mg% S_2O_3, 1 mg% Pb, 0,5 mg% Fe, 5 mg% Ca i 0,02 mg% As.

204. Pirosiarczyn sodowy *(Natrium pyrosulfurosum)* $Na_2S_2O_5$

[Metadwusiarczyn sodowy (*Natrium metabisulfurosum*)]

$M = 190{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy rozkładające się w temp. 150°. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 65,3 g tej soli, w 97° — 96,5 g.



Rys. 205. Otrzymywanie pirosiarczynu sodowego

Otrzymywanie (I)

$$2NaOH + 2SO_2 \longrightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O$$

225 g wodorotlenku sodowego rozpuszczamy w 500 ml wygotowanej wody, w atmosferze wodoru lub azotu. Do roztworu tego doprowadzamy dwutlenek siarki tak długo, aż po rozpuszczeniu powstających kryształów wytworzy się przejrzysta ciecz. Ciecz silnie ochładzamy lodem z solą, a następnie wytrząsamy. Powstają kryształy, które odsączamy i suszymy w temperaturze pokojowej. Wydajność ok. 200 g.

Otrzymywanie (II)

$$2NaHCO_3 + 2SO_2 \longrightarrow Na_2S_2O_5 + 2CO_2 + H_2O$$

W walcowatym lejku z płytką ze spiekanego szkła (rys. 205) umieszczamy 50—100 g dwuwęglanu sodowego. Lejek zamykamy korkiem ze stożkowym otworem, w którym umieszczamy pałeczkę szklaną do mieszania soli podczas reakcji. Od dołu do lejka doprowadzamy powolny strumień suchego dwutlenku siarki, mieszając dwuwęglan w lejku pałeczką tak, aby stykał się on z gazem na

możliwie dużej powierzchni. Z mieszaniny wydziela się dwutlenek węgla i para wodna. Reakcję prowadzimy tak długo, aż proszek w lejku nie zawiera węglanu. Metodą tą trudno jest otrzymać preparat pozbawiony dwuwęglanu.

Analiza. Pirosiarczyn sodowy oznaczamy jodometrycznie, podobnie jak siarczyn sodowy. 1 ml 0,1n jodu odpowiada 4,75275 mg pirosiarczynu sodowego.

205. Tiosiarczan sodowy *(Natrium thiosulfuricum)* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

$M = 248{,}19$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,685. Topi się w temp. 48° (ślad rozkładu). Nie rozpuszcza się w alkoholu. Rozpuszcza się w ciekłym amoniaku.

Rozpuszczalność tiosiarczanu sodowego w wodzie
(*A* gramów w 100 g wody)

Temperatura °C	*A*	Temperatura °C	*A*
0	52,5	50	169,7
10	61,0	60	206,7
20	70,0	80	248,8
30	84,7	90	254,2
40	102,6	100	266,0

Gęstość wodnych roztworów tiosiarczanu sodowego w temp. 19°

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ w %	Gęstość	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ w %	Gęstość	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ w %	Gęstość
1	1,0052	18	1,0975	35	1,1986
2	1,0105	19	1,1031	36	1,2048
3	1,0158	20	1,1087	37	1,2110
4	1,0211	21	1,1145	38	1,2172
5	1,0264	22	1,1204	39	1,2234
6	1,0317	23	1,1263	40	1,2297
7	1,0370	24	1,1322	41	1,2362
8	1,0423	25	1,1381	42	1,2427
9	1,0476	26	1,1440	43	1,2492
10	1,0529	27	1,1499	44	1,2558
11	1,0584	28	1,1558	45	1,2624
12	1,0639	29	1,1617	46	1,2690
13	1,0695	30	1,1676	47	1,2756
14	1,0751	31	1,1738	48	1,2822
15	1,0807	32	1,1800	49	1,2888
16	1,0863	33	1,1862	50	1,2954
17	1,0919	34	1,1924		

Otrzymywanie

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Do kolby z roztworem 639 g krystalicznego siarczynu sodowego w 1250 ml wody dodajemy 100 g sproszkowanej siarki, zakładamy chłodnicę zwrotną i gotujemy roztwór przez 4—6 godz, aż próbka roztworu nie będzie dawała osadu siarczynu wapniowego z chlorkiem wapniowym. Następnie roztwór odsączamy od nierozpuszczalnej siarki i zagęszczamy do pojawienia się pierwszych kryształów.

Odparowany roztwór odstawiamy na dobę do krystalizacji w lodówce, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je niewielką ilością wody oziębionej lodem, po czym suszymy na glince porowatej. Po zagęszczeniu przesączu otrzymujemy nowe porcje kryształów. Wydajność 500—550 g.

Uprzednie zwilżenie siarki alkoholem przed dodaniem jej do roztworu przyspiesza reakcję. Szczepienie kryształkiem tiosiarczanu sodowego przyspiesza krystalizację tej soli z roztworów.

Analiza. Tiosiarczan sodowy oznaczamy jodometrycznie. Rozpuszczamy 1 g tej soli w 100 ml wody i miareczkujemy 0,1n jodem wobec skrobi. 1 ml 0,1n J odpowiada 24,819 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Tiosiarczan sodowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 4 mg% NaOH, 5 mg% H_2SO_4, 10 mg% SO_4, 5 mg% SO_3, 0,25 mg% S, 1 mg% Pb i 3 mg% Ca.

206. Dwutionian sodowy *(Natrium bithionicum)* $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$

$M = 242{,}12$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 2,189. Rozpuszcza się w 47,6% w wodzie w temp. 16° i w 90,9% w temp. 100°. Nie rozpuszcza się w etanolu.

Otrzymywanie

$$MnO_2 + 2SO_2 \longrightarrow MnS_2O_6$$

$$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$$

$$BaS_2O_6 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_6 + BaCO_3$$

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym umieszczamy 50 g sproszkowanego dwutlenku manganu i 250 ml wody. Zawartość kolby chłodzimy lodem, mieszamy i nasycamy powoli dwutlenkiem siarki tak długo, aż prawie cały osad rozpuści się. Roztwór sączymy i dodajemy do niego gorący roztwór 201,7 g wodorotlenku barowego (krystalicznego) w 200 ml wody i gotujemy tak długo, aż przesącz nie zawiera manganu (nie daje osadu z siar-

kowodorem lub siarczkiem amonowym). Odsączamy osad węglanu barowego, przesącz nasycamy dwutlenkiem węgla, wytrącamy węglan barowy z nadmiaru wodorotlenku barowego w przesączu i sączymy ponownie. Przesącz zagęszczamy do krystalizacji dwutionianu barowego $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, który, po wykrystalizowaniu, odsączamy, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy na powietrzu. Następnie rozpuszczamy 334 g tej soli w możliwie małej ilości wody i dodajemy 106 g bezwodnego węglanu sodowego w nasyconym roztworze wodnym. Powstaje osad węglanu barowego. Płyn gotujemy tak długo, aż próbka przesączu nie zawiera baru (nie daje osadu z siarczanem sodowym), po czym sączymy go na gorąco, a osad przemywamy gorącą wodą. Przesącze zagęszczamy do krystalizacji i pozostawiamy je w lodówce na noc, po czym odsączamy wydzielone kryształy dwutionianu sodowego.

207. Trójtionian sodowy *(Natrium trithionicum)* $Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O$

$M = 292{,}22$

Własności. Bezbarwna sól dobrze rozpuszczalna w wodzie.

Otrzymywanie

$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 \longrightarrow Na_2S_2O_6 + 4H_2O + Na_2SO_4$$

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym, termometr i wkraplacz umieszczamy roztwór 62 g tiosiarczanu sodowego w 50 ml wody. Roztwór ten mieszamy i chłodzimy lodem, po czym z rozdzielacza wkraplamy $30^0/_0$-owy dwutlenek wodoru uważając, aby temperatura utrzymywała się w granicach 0—10°, ponieważ ciecz silnie nagrzewa się. Po dodaniu 52 ml dwutlenku wodoru próbka cieczy po zakwaszeniu nie daje zmętnienia, a sama ma odczyn obojętny. Ciecz silnie chłodzimy lodem z solą. Wykrystalizowuje około 17,8 g siarczanu sodowego, który odsączamy. Przesącz zagęszczamy w próżni do konsystencji syropu, a następnie pocieramy bagietką o ściankę naczynia, aby przyspieszyć wydzielanie się kryształów. Kryształy odsączamy i przekrystalizowujemy je z wody, co jest połączone z dużymi stratami, ponieważ dużo soli pozostaje w ługu pokrystalicznym, skąd otrzymujemy ją z powrotem w postaci zanieczyszczonej siarczanem sodowym. Otrzymujemy 16 g czystej soli; pozostała zanieczyszczona sól nadaje się do syntez chemicznych.

208. Czterotionian sodowy *(Natrium tetrathionicum)* $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$

$M = 306{,}27$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Topi się w niskiej temperaturze (w wodzie krystalizacyjnej), przy czym następuje rozkład.

Otrzymywanie

$$2Na_2S_2O_3 + 2J \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

100 g sproszkowanego tiosiarczanu sodowego mieszamy ze 100 ml absolutnego etanolu oraz dodajemy porcjami 50 g sproszkowanego jodu, chłodząc przy tym roztwór, aby reakcja przebiegała w temp. 20°. Po dodaniu jodu roztwór odstawiamy na kilka dni, wstrząsając go od czasu do czasu, do zaniku brunatnego zabarwienia. Po upływie tego czasu dodajemy nieco jodu, aż roztwór przybierze jasnobrunatne zabarwienie, a następnie 200 ml etanolu. Wytrąca się krystaliczna sól, którą odsączamy i przemywamy mieszaniną etanolu i eteru tak długo, aż wypływająca ciecz nie daje zmętnienia z roztworem azotanu srebrowego. Sól suszymy na powietrzu. Rozpuszczamy ją na zimno w możliwie małej ilości wody, sączymy, dodajemy roztworu jodu w alkoholu, aby płyn stał się jasnobrunatny i wytrącamy czterotionian alkoholem i eterem. Osad odsączamy, przemywamy eterem i suszymy w temperaturze pokojowej.

209. Dwusiarczan sodowy *(Natrium bisulfuricum)* $NaHSO_4$

[Kwaśny siarczan sodowy]

$M = 120{,}06$

Własności. Tworzy bezbarwne, kwaśne kryształy; gęstość 2,742. Topi się w temp. ok. 315°. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 50 g tej soli, w 100° — 100 g. Z wodą daje (dwusiarczan) sól jednowodną $NaHSO_4 \cdot H_2O$ o $M = 138{,}08$.

Otrzymywanie (I)

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

584,6 g chlorku sodowego mieszamy z 1020 g stężonego kwasu siarkowego oraz ogrzewamy w parownicy porcelanowej w temp. 250° tak długo, aż przestanie wydzielać się chlorowodór. Otrzymany stop chłodzimy, proszkujemy i wymywamy z niego alkoholem nadmiar kwasu siarkowego.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4$$

142 g sproszkowanego bezwodnego siarczanu sodowego mieszamy ze 100 g kwasu siarkowego stężonego ($d = 1{,}84$) i ogrzewamy w tyglu do wytworzenia się jednolitego stopu. Stop wylewamy na miskę porcelanową i, po ostygnięciu, kruszymy go na kawałki. Sól tę można oczyścić przez krystalizację z dwóch części wody, podgrzewając roztwór do temp. 50° (nie wyżej).

Analiza. Wodorosiarczan sodowy oznaczamy alkalimetrycznie miareczkując go 0,1n roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 12,006 mg $NaHSO_4$.

210. Siarczan sodowy *(Natrium sulfuricum)* Na_2SO_4

$M = 142{,}05$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,698. Nie rozpuszcza się w alkoholu. Topi się w temp. ok. 884°. Z wodą tworzy sól dziesięciowodną $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. W temp. 35° tworzy się sól siedmiowodna $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$. Sól dziesięciowodna topi się w swej wodzie krystalizacyjnej (w temp. 33°).

Rozpuszczalność $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ w wodzie
(*A* gramów w 100 g wody)

t°	*A*	*t*°	*A*
0	12,16	30	184,1
10	23,04	34	412,2
15	35,96	50	263,0
20	58,35	100	238,0
25	98,48		

Gęstość roztworów $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ w temp. 15°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,004	9	1,036	17	1,069	24	1,098
2	1,008	10	1,040	18	1,073	25	1,103
3	1,013	11	1,044	19	1,077	26	1,107
4	1,016	12	1,048	20	1,082	27	1,111
5	1,020	13	1,052	21	1,086	28	1,116
6	1,024	14	1,056	22	1,090	29	1,120
7	1,028	15	1,060	23	1,094	30	1,125
8	1,032	16	1,064				

Otrzymywanie

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

W tyglu porcelanowym umieszczamy 102 g stężonego kwasu siarkowego i 116 g soli kuchennej, po czym tygiel ogrzewamy. Podczas ogrzewania tygla najpierw wydziela się chlorowodór, a następnie dymy kwasu siarkowego. Ogrzewanie prowadzimy tak długo, aż przestaną wydzielać się dymy kwasu siarkowego. Pozostałość krystalizujemy z wody, sączymy i suszymy w temperaturze pokojowej. Otrzymany krystaliczny siarczan sodowy ogrzany w suszarce do stukilkudziesięciu stopni rozkłada się, przy czym powstaje biały proszek siarczanu bezwodnego.

Siarczan sodowy otrzymuje się również z kwaśnego siarczanu sodowego zawartego w pozostałości po wyrobie kwasu azotowego z azotanu. Ponieważ podczas prażenia tego kwaśnego siarczanu traci się kwas siarkowy, racjonal-

niej więc w skali laboratoryjnej jest neutralizować węglanem sodowym kwas siarkowy do siarczanu sodowego i poddawać krystalizacji z wody otrzymaną masę krystaliczną.

Otrzymywanie siarczanu sodowego w laboratorium nie opłaca się.

Analiza. Jon siarczanowy w siarczanie sodowym oznaczamy grawimetrycznie przez wytrącenie go w postaci siarczanu barowego za pomocą chlorku barowego na gorąco z wodnego roztworu tej soli, zakwaszonego kwasem solnym. Przesączony i przemyty osad prażymy w temp. 900—800° do stałej wagi. Ciężar osadu pomnożony przez 0,6086 daje nam ciężar Na_2SO_4.

Czysty siarczan sodowy nie powinien zawierać więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 4 mg% NaOH, 5 mg% H_2SO_4, 0,3 mg% Cl, 0,5 mg% NO_3, 1 mg% PO_4, 0,5 mg% Pb (metali ciężkich), 0,5 mg% Fe, 4 mg% Ca, 2 mg% Mg, 0,25 mg% NH_4 i 0,05 mg% As.

211. Nadsiarczan sodowy *(Natrium persulfuricum)* $Na_2S_2O_8$

$M = 238{,}11$

Własności. Tworzy biały, krystaliczny proszek, bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Otrzymywanie

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2NaOH \longrightarrow Na_2S_2O_8 + 2NH_3 + 2H_2O$$

W moździerzu porcelanowym, ochłodzonym lodem, rozcieramy 114 g sproszkowanego nadsiarczanu amonowego i dodajemy stopniowo roztwór 40 g NaOH w 140 ml wody. Po dokładnym roztarciu mieszaniny na jednolitą pastę suszymy ją w próżni w temp. do 30°, aż wyschnie zupełnie i straci zapach amoniaku.

212. Chlorosulfonian sodowy *(Natrium chlorosulfonicum)* $NaOSO_2Cl$

$M = 138{,}52$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie. Rozkłada się w gorącej wodzie.

Otrzymywanie

$$NaCl + HSO_3Cl \longrightarrow NaSO_3Cl + HCl$$

Rozcieramy 58,45 g chlorku sodowego w 116,52 g kwasu chlorosulfonowego. Wytwarza się chlorowodór. Mieszaninę odstawiamy na noc, po czym ją rozcieramy, umieszczamy w parownicy porcelanowej i ogrzewamy przez godzinę w temp. 150° na łaźni metalowej lub piaskowej, aż przestanie wydzielać się chlorowodór.

213. Amidek sodowy *(Natrium amidatum)* $NaNH_2$

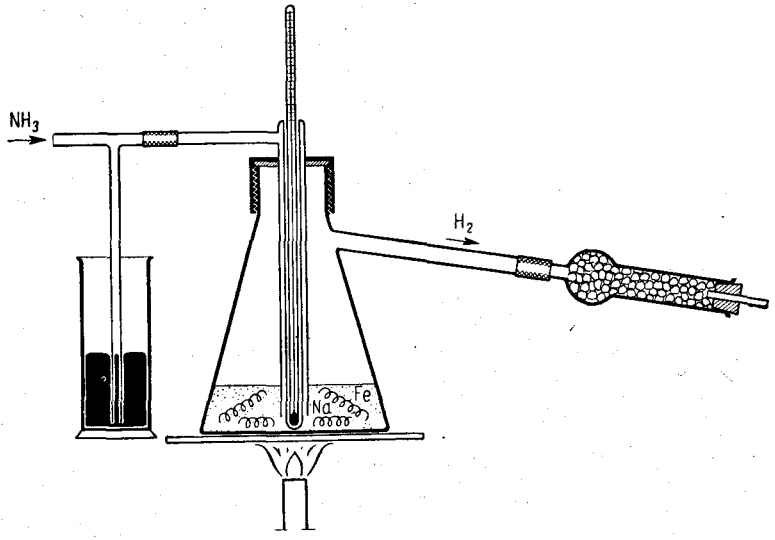
$M = 39{,}02$

Własności. Tworzy bezbarwne lub oliwkowe kryształy rozkładające się pod wpływem wody i alkoholi. Nie rozpuszcza się w benzenie, toluenie i eterze. Topi się w temp. 210°. Wrze w temp. 400°.

Otrzymywanie (I)

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

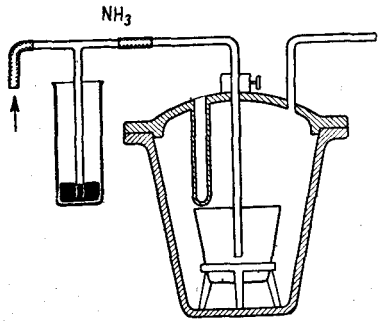
Do otrzymywania amidku sodowego używamy kolby stożkowej wykonanej z żelaza (rys. 206), która ma wtopioną żelazną rurkę boczną do odprowadza-



Rys. 206. Otrzymywanie amidku sodowego

nia gazów. Na szyjce kolby umieszczone jest zamknięcie (nakręcane) z rurką żelazną doprowadzającą suchy amoniak do stopionego sodu. Zamknięcie to jest uszczelnione podkładką azbestową i może być w razie potrzeby uszczelnione szkłem wodnym. Wewnątrz rurki doprowadzającej amoniak wtopiona jest gilza żelazna, dochodząca do dna kolby, w którą wkładamy (obsypany opiłkami żelaznymi) termometr wskazujący temperaturę stopu, znajdującego się wewnątrz kolby. Kolbę ogrzewamy na łaźni metalowej bądź też bezpośrednio płomieniem na siatce azbestowej. W kolbie umieszczamy sód metaliczny w kawałkach w takiej ilości, aby po stopieniu poziom jego znajdował się nieznacznie powyżej wylotu rurki doprowadzającej amoniak. Do sodu możemy wrzucić spirale z cienkiego drutu żelaznego, które katalizują reakcję sodu z amoniakiem.

Sód ogrzewamy do stopienia i przepuszczamy strumień suchego amoniaku. Tworzy się wodór uchodzący przez rurkę boczną kolbki, którą zabezpieczamy od wilgoci powietrza rurką z wapnem palonym. Podczas reakcji stop w kolbie ogrzewamy w temp. 350° i reakcję prowadzimy przez parę godzin, aż wydzielający się z kolby gaz nie będzie zawierał wodoru (próbka gazu bez reszty będzie się rozpuszczać w wodzie). Następnie stop ochładzamy nieco w strumieniu amoniaku, wylewamy go na płytę żelazną i po zakrzepnięciu kruszymy na kawałki. Amidek sodowy najlepiej jest przechowywać pod bezwodnym toluenem. Niewielkie ilości tlenu z powietrza mogą utleniać go do związków wybuchających podczas rozcierania. Amidek sodowy należy rozcierać na proszek pod suchym benzenem lub toluenem.



Rys. 207. Retorta do otrzymywania amidku sodowego

Amidek sodowy otrzymywany w naczyniach żelaznych nadaje się do wszystkich syntez chemicznych, zawiera jednak ślady cyjanków. Czysty amidek sodowy otrzymujemy używając do syntezy naczyń niklowych. W tym celu używana jest retorta żelazna przedstawiona na rys. 207. Wewnątrz retorty na trójnogu ustawiony jest tygiel niklowy z sodem, w którym otrzymywany jest amidek sodowy.

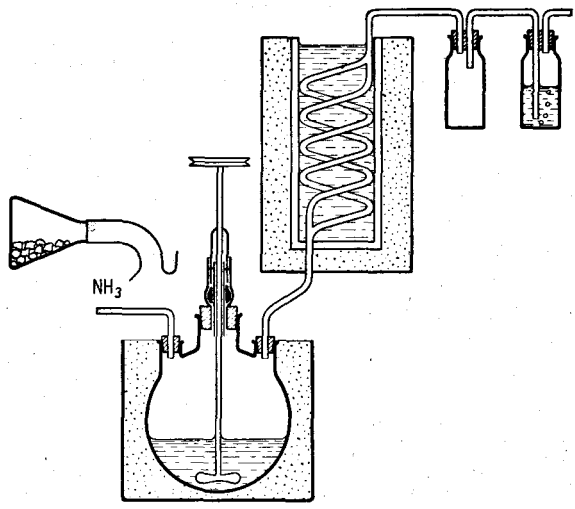
Otrzymywanie (II)

Amidek sodowy w rozdrobnionej postaci można otrzymać w ciekłym amoniaku. Otrzymuje się go w aparacie podanym na rys. 208, którego główną częścią jest kolba trójszyjna. Szyjka środkowa kolby zamknięta jest korkiem kauczukowym z osadzonym w nim mieszadłem o napędzie elektrycznym, wykonanym z metalu odpornego na działanie amoniaku (np. chromel). Drugą szyjkę zamykamy korkiem z osadzoną w nim rurką szklaną połączoną z chłodnicą śrubową wykonaną ze szkła lub cyny i chłodzoną mieszaniną stałego dwutlenku węgla i acetonu. Spirala do chłodzenia znajduje się w otwartym naczyniu (o podwójnych ścianach) z blachy żelaznej. Przestrzeń między ścianami wypełniona jest materiałem izolacyjnym, np. watą szklaną. Odpływ chłodnicy zwrotnej połączony jest rurką kauczukową z małą płuczką z ciekłą parafiną wskazującą na intensywność odpływu wodoru z aparatu. W trzeciej szyjce kolbki umieszcza się kolbę zawierającą kawałki sodu. Kolbę reakcyjną umieszczamy, dla izolacji cieplnej, w naczyniu wypełnionym trocinami lub azbestem.

Do kolby wlewamy ok. 1 l ciekłego amoniaku z butli stalowej, dodajemy 1,3 g sproszkowanego dziewięciowodnego azotanu żelazowego $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, puszczamy w ruch mieszadło i szybko (w ciągu 5—10 min) rozbijamy na za-

wiesinę sól żelazową. Następnie dodajemy 3,25 g sodu w kawałkach i mieszamy zawartość kolby tak długo, aż ciekły amoniak przyjmie niebieską barwę. Azotan żelazowy redukuje się wówczas do czarnego żelaza metalicznego działającego w reakcji tej jako katalizator. Jako katalizatora reakcji można użyć również nadtlenku sodowego*.

Z kolby osadzonej na trzeciej szyjce kolby z ciekłym amoniakiem dodajemy stopniowo, silnie mieszając, metaliczny sód w ilości około 138 g. Sód ten uprzednio oczyszczamy od warstwy tlenku, krajemy pod naftą na małe



Rys. 208. Otrzymywanie amidku sodowego

kawałki, przemywamy eterem naftowym i suszymy w strumieniu suchego azotu. Sód nie powinien zawierać śladów tlenku.

Po każdorazowym dodaniu sodu do mieszaniny wytwarza się wodór, uchodzący przez płuczkę z ciekłą parafiną. Po dodaniu całej ilości sodu zawartość kolby mieszamy jeszcze przez 1 godz, aby rozłożyć resztki sodu, który jest piroforyczny i może zapalić się po usunięciu amoniaku. Podczas reakcji dodajemy również ciągle stałego dwutlenku węgla do acetonu w chłodnicy zwrotnej, aby utrzymać niską temperaturę, potrzebną do skraplania porywanego amoniaku.

Po reakcji otrzymujemy zawiesinę subtelnie rozdrobnionego amidku sodowego w ciekłym amoniaku używaną do wielu syntez. Jeśli chcemy otrzymać amidek w postaci suchej, zawiesinę odstawiamy, znad amidku zlewamy ciekły amoniak z większością zawieszonego w nim żelaza, a następnie

* Aby go otrzymać w tej mieszaninie, wprowadzamy do kolbki, do ciekłego amoniaku, szklaną rurkę i wpuszczamy przez pół minuty szybki strumień suchego tlenu lub suchego powietrza.

kolbę zamykamy rurką z tlenkiem barowym i pozostawiamy na noc w temperaturze pokojowej, aby amoniak ulotnił się zupełnie. Następnego dnia z pozostałości wyciągamy resztki amoniaku, łącząc kolbę z próżnią na przeciąg $\frac{1}{2}$ godz.

Pozostały amidek sodowy w kolbie rozbijamy na kawałki w atmosferze suchego azotu, a następnie proszkujemy. Amidek przechowujemy w naczyniach wypełnionych suchym azotem, zaklejonych parafiną. Amidek o zabarwieniu żółtym nie nadaje się do syntez.

W sposób identyczny można otrzymać amidek litowy i potasowy.

Analiza. Amidek sodowy może zawierać zanieczyszczenia, np.: sód, wodorek sodowy, cyjanek sodowy, tlenek sodowy, żelazo i wiele innych.

Próbkę amidku sodowego zatapiamy w szklanej rurce cienkościennej, po czym wrzucamy ją do wody i rozgniatamy. Amidek gwałtownie reaguje z wodą, przy czym tworzy się amoniak i wodorotlenek sodowy. Amoniak odpędzamy do 0,1n kwasu solnego. Nadmiar kwasu miareczkujemy 0,1n NaOH wobec czerwieni metylowej. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 3,902 mg $NaNH_2$. W roztworze, po oddestylowaniu amoniaku, miareczkujemy wodorotlenek sodowy 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 2,2997 mg Na.

W innej metodzie analizy próbkę amidku sodowego umieszczamy w kolbce z suchym dwuoksanem połączonej z biuretą gazową. Do próbki dodajemy nieco wody. Z sodu metalicznego i wodorku sodowego wytwarza się wodór, który mierzymy w biurecie. Z analiz tych obliczamy ilość $NaNH_2$, NaH i Na w preparacie.

W płynie po zobojętnieniu go kwasem solnym oznaczamy kolorymetrycznie (siarczanem żelazawym i chlorkiem żelazowym) cyjanki.

214. Azydek sodowy *(Natrium azoicum)* NaN_3

$M = 65{,}02$

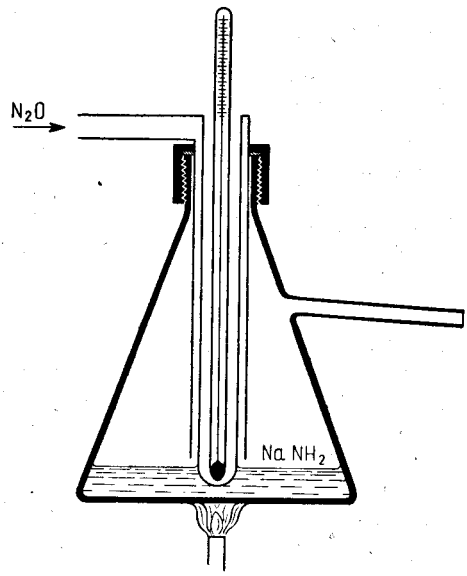
Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,846. Nie rozpuszcza się w eterze, słabo rozpuszcza się w etanolu (w temp. 16° — 0,314%), dobrze rozpuszcza się w wodzie (w 100 g wody w temp. 17° rozpuszcza się 41,7 g tej soli). Ogrzany do 280—300° rozkłada się z wydzieleniem sodu i azotu.

Otrzymywanie (I)

$$N_2O + NaNH_2 \longrightarrow NaN_3 + H_2O$$

W retorcie żelaznej umieszczamy 100—200 g sproszkowanego amidku sodowego (rys. 209). Retortę ogrzewamy i przez rurkę wlotową, umocowaną w korku-nakrętce retorty, doprowadzamy powolny strumień suchego podtlenku azotu osuszonego uprzednio w wieży z wapnem sodowanym i granulowanym wodorotlenkiem sodowym; retortę ogrzewamy na łaźni, aby we wnętrzu jej panowała temperatura 190°. Podtlenek azotu przepuszczamy nad ogrzanym amidkiem sodowym tak długo, aż uchodzące gazy nie zawierają amoniaku (nie dają dymu z pałeczką zmoczoną kwasem solnym), co trwa ok. 20 godz.

Retortę ochładzamy w strumieniu podtlenku azotu, po czym zawartość jej rozpuszczamy w 1500 ml wrzącej wody. Otrzymany roztwór wlewamy do kolby destylacyjnej połączonej z długą chłodnicą, której jeden koniec zanurzono w 200 ml wody znajdującej się w kolbie-odbieralniku. Kolbę destylacyjną zamykamy korkiem z osadzonym w nim wkraplaczem zawierającym 40—50%-owy kwas siarkowy. Roztwór gotujemy i stopniowo wkraplamy do niego kwas siarkowy. Wydziela się kwas azotowodorowy, który wraz z parą skrapla się w chłodnicy i zbiera w odbieralniku. Wkraplanie prowadzimy tak długo, aż odczyn płynu w kolbie stanie się kwaśny na czerwień Kongo. Otrzymany destylat jest wodnym roztworem kwasu azotowodorowego. Destylat ten zobojętniamy 20%-owym wodorotlenkiem sodowym na papierek lakmusowy.



Rys. 209. Retorta do azydku sodowego

Otrzymany roztwór azydku sodowego sączymy i zagęszczamy silnie do krystalizacji, odstawiamy go na dobę w lodówce i odsączamy wydzielone kryształy, które suszymy na powietrzu. Z przesączu możemy wytrącić resztę tej soli dodając acetonu lub 2 objętości alkoholu. Płyn odstawiamy na dobę w lodówce, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je acetonem lub alkoholem i alkoholem z eterem.

Otrzymywanie (II)

$$C_5H_{11}ONO + NH_2NH_2 + NaOH \longrightarrow NaN_3 + C_5H_{11}OH + 2H_2O$$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, chronioną od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapniowym, rozpuszczamy, gotując, 30 g sproszkowanego wodorotlenku sodowego w 150 ml absolutnego etanolu. Do roztworu dodajemy 10 g hydratu hydrazyny, a następnie z rozdzielacza wkraplamy stopniowo 40 g suchego azotynu izoamylowego. Zachodzi silna reakcja. Po reakcji roztwór gotujemy jeszcze kilkanaście (do 24) godz i odpędzamy parą wodną etanol i alkohol izoamylowy. Do pozostałości dodajemy 25 g zmielonego siarczanu amonowego i gotujemy z chłodnicą zwrotną przez 3 godz. Z roztworu oddestylowujemy resztki etanolu, roztwór umieszczamy w kolbie destylacyjnej z odbieralnikiem z wodą i zamykamy kolbę korkiem z rozdzie-

laczem zawierającym roztwór 10—16 g stężonego kwasu siarkowego w 30 ml wody. Roztwór w kolbie utrzymujemy w ciągłym wrzeniu i stopniowo wkraplamy doń kwas siarkowy do reakcji kwaśnej. Do odbieralnika destyluje woda z kwasem azotowodorowym. Otrzymany destylat zobojętniamy wodorotlenkiem sodowym i zagęszczamy do krystalizacji, po czym wytrącamy z niego azydek sodowy dwoma objętościami etanolu. Azydek sączymy, przemywamy alkoholem i eterem, a następnie suszymy na powietrzu.

Analiza. Azydek sodowy oznaczamy argentometrycznie zadając jego roztwór nadmiarem 0,1n azotanu srebrowego i odmiareczkowując ten nadmiar 0,1n siarkocyjankiem amonowym wobec siarczanu żelazo-amonowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 6,502 mg NaN_3.

215. Azotyn sodowy *(Natrium nitrosum)* $NaNO_2$

$M = 69{,}01$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 2,168. Topi się w temp. 271°, a rozkłada w temp. 320°. Związek ten rozpuszcza się w ciekłym amoniaku, metanolu (4,4% w temp. 20°), słabo w etanolu (0,3% w temp. 20°). W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 72 g azotynu sodowego, w 15° — 81,5 g i w 100° — 163 g.

100 g nasyconego roztworu azotynu sodowego zawiera: w temp. 0° — 41,9 g bezwodnego $NaNO_2$, 10° — 43,8 g, 20° — 45,8 g, 30° — 47,8 g, 40° — 49,6 g, 50° — 51 g, 80° — 57 g i w 100° — 62 g.

Gęstość wodnych roztworów azotanu sodowego w temp. 20°

% $NaNO_2$	Gęstość	% $NaNO_2$	Gęstość	% $NaNO_2$	Gęstość
1	1,005	10	1,065	20	1,137
2	1,011	12	1,078	24	1,168
4	1,024	14	1,092	28	1,198
6	1,038	16	1,107	32	1,230
8	1,052	18	1,122	36	1,264
				40	1,299

Otrzymywanie (I)

$$NaNO_3 + Pb \longrightarrow NaNO_2 + PbO$$

W misce żelaznej topimy 425 g azotanu sodowego, mieszamy i stopniowo porcjami dodajemy 1035 g ołowiu w kawałkach. Ogrzewamy i mieszamy (żelazną łyżką) stopiony ołów z azotanem tak długo, aż ołów całkowicie przejdzie w żółty tlenek ołowiawy. Utlenianie ołowiu trwa nieraz 2 godz. Stop wy-

lewamy na płytę żelazną, po zakrzepnięciu rozdrabniamy i proszkujemy, a następnie ekstrahujemy na gorąco 1 raz 1000 ml wody i 2 razy (po 375 ml) wodą, odsączając osad po każdym wyekstrahowaniu. Ciecz gotujemy i nasycamy dwutlenkiem węgla przez 5—10 min, aby osadzić cały ołów jako węglan ołowiawy. Węglan ołowiawy odsączamy, a przesącz zobojętniamy kwasem azotowym i zagęszczamy krystalizując frakcyjnie. Najpierw wykrystalizowuje azotan sodowy w niewielkiej ilości, który odsączamy, a następnie — azotyn sodowy, który odsączamy, przekrystalizowujemy z wody i suszymy w suszarce w temp. 110—120°. Wydajność 250 g. Azotyn sodowy przed wysuszeniem przemywamy alkoholem.

Otrzymywanie (II)

$$N_2O_4 + 2NaOH \longrightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

Na skalę techniczną azotyn sodowy otrzymujemy przez doprowadzanie tlenków azotu (powstałych wskutek spalenia amoniaku w powietrzu na katalizatorze platynowym) do 20%-owego roztworu wodorotlenku sodowego (aż do zobojętnienia). Otrzymany roztwór azotynu i azotanu sodowego sączymy, zagęszczamy i krystalizujemy frakcyjnie najpierw azotan sodowy, a potem azotyn sodowy. Zamiast wodorotlenku sodowego można stosować stężony roztwór węglanu sodowego.

Analiza. Azotyn sodowy oznaczamy jodometrycznie. 0,15 g tej soli rozpuszczamy w 30 ml wody, po czym otrzymany roztwór mieszamy z 50 ml 0,1n nadmanganianu potasowego, 300 ml wody i 25 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}110$). Po 10 min dodajemy 3 g jodku potasowego i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml użytego 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 3,4502 mg $NaNO_2$.

Azotyn sodowy do analizy nie powinien zawierać więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 0,9 mg% Pb, 1 mg% Fe, 2 mg% Ca, i 30 mg% K. Azotyn sodowy wolny od potasu powinien zawierać najwyżej 1 mg% K.

216. Azotan sodowy *(Natrium nitricum)* $NaNO_3$

$M = 85{,}01$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,257. Topi się w temp. 308°, rozkłada się w temp. 380°. Rozpuszcza się trudno w etanolu i glicerynie.

Rozpuszczalność azotanu sodowego w wodzie

(A gramów w 100 g wody)

$t°$	−6°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
A	68,8	72,9	80,8	87,5	94,9	102	112	122	134	148	162	180	200

Gęstość wodnych roztworów azotanu sodowego w temp. 20°

% $NaNO_3$	Gęstość	g w 1 l	% $NaNO_3$	Gęstość	g w 1 l
1	1,0049	10,049	18	1,1272	202,896
2	1,0117	20,234	20	1,1429	228,580
4	1,0254	41,016	24	1,1752	282,048
5	1,0330		25	1,182	
6	1,0392	62,352	28	1,2085	338,380
8	1,0532	84,256	30	1,2256	367,680
10	1,0674	106,740	35	1,2701	444,535
12	1,0819	129,827	40	1,3175	527,000
14	1,0967	153,538	45	1,3683	624,735
15	1,1030		50	1,418	
16	1,1118	177,888			

Otrzymywanie (I)

$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O$$

W 300 ml wrzącej wody rozpuszczamy 285 g krystalicznego węglanu sodowego i stopniowo, gotując, zobojętniamy roztwór około 540 g 25%-owego kwasu azotowego lub odpowiednio mniejszą ilością kwasu bardziej stężonego. Otrzymany roztwór odsączamy od osadu, a przesącz zagęszczamy i odstawiamy na noc w lodówce do krystalizacji, po czym odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy na powietrzu. Przesącze zagęszczamy do ponownej krystalizacji.

Otrzymywanie (II)

1000 g saletry chilijskiej rozpuszczamy w 2000 ml gorącej wody. Do roztworu dodajemy stężonego roztworu węglanu sodowego, póki wytrącają się związki magnezu. Roztwór sączymy, przesącz zagęszczamy do 1500 g i odstawiamy do krystalizacji. Wydzielone kryształy przemywamy zimną wodą tak długo, aż przesącze nie zawierają substancji dających osady z azotanem srebrowym i azotanem barowym po zakwaszeniu kwasem azotowym. Kryształy rozpuszczamy na gorąco w 650 ml wrzącej wody, roztwór sączymy i odstawiamy w lodówce do krystalizacji. Przesącze zagęszczamy do ponownej krystalizacji. Ogółem otrzymujemy około 600—700 g czystego azotanu sodowego.

Azotan sodowy można oczyścić również przez przemycie kwasem azotowym. 1000 g nasyconego, wrzącego roztworu tej soli mieszamy z 100 g kwasu azotowego ($d = 1{,}35$), mieszamy i oziębiamy. Wydzielone kryształy odsączamy przez lejek z płytką ze szkła porowatego i przemywamy 10%-owym kwasem azotowym, po czym suszymy w podwyższonej temperaturze, aby usunąć kwas azotowy.

Analiza. Azotany oznaczamy acydymetrycznie. W kolbie destylacyjnej aparatu Kjeldahla umieszczamy roztwór azotanu sodowego (2,5 g $NaNO_3$ w 50 ml wody), dodajemy 5—8 g sproszkowanego stopu Devarda, 5 ml alkoholu i 50 ml wodnego wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}3$). Zawartość kolby lekko ogrzewamy. Zachodzi silna reakcja, płyn nagrzewa się, a przez chłodnicę aparatu destyluje amoniak z wodą do odbieralnika z nadmiarem 1n kwasu solnego. Po reakcji oddestylowujemy jeszcze około 70 ml cieczy do odbieralnika, najlepiej w strumieniu azotu. Nadmiar kwasu solnego w odbieralniku miareczkujemy 1n wodorotlenkiem sodowym wobec czerwieni metylowej. 1 ml 1n HCl odpowiada 85,01 mg $NaNO_3$.

Azotan sodowy do analizy powinien zawierać nie więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 4 mg% NaOH, 6 mg% HNO_3, 0,5 mg% Cl, 6 mg% ogólnego Cl (jako Cl, ClO_3 i ClO_4), 3 mg% SO_4, 0,25 mg% PO_4, 0,05 mg% NO_2, 0,8 mg% Pb (metale ciężkie), 0,25 mg% Fe, 2 mg% Ca, 1 mg% Mg, 2 mg% NH_4 i 5 mg% K.

217. Podfosforyn sodowy *(Natrium hypophosphorosum)*

$$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$$

$$M = 106{,}05$$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy. Rozkłada się po ogrzaniu. Rozpuszcza się w etanolu i glicerynie, trudno rozpuszcza się w ciekłym amoniaku. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 100 g tej soli, w 100° — 667 g.

Otrzymywanie

$$Ca(H_2PO_2)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaH_2PO_2 + CaCO_3$$

Rozpuszczamy 250 g podfosforynu wapniowego w 1500 ml wrzącej wody i mieszamy z gorącym roztworem 420 g krystalicznego węglanu sodowego w 1000 ml wody. Otrzymany roztwór mieszamy i zagotowujemy, po czym odstawiamy go do osadzenia się osadu. Roztwór znad osadu dekantujemy, a osad przemywamy wodą. Przesącze badamy na zawartość sody dodając do nich roztworu podfosforynu wapniowego.

Gdy węglan sodowy znajduje się w nadmiarze, strącamy go ilościowo podfosforynem wapniowym i sączymy. Gdyby w płynie był nadmiar soli wapniowej, wytrącamy ją ilościowo roztworem węglanu sodowego.

Przesącz odparowujemy do sucha i krystaliczną pozostałość suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym. Roztwór najlepiej jest odparowywać w próżni. Wydajność 250—280 g.

Analiza. 0,3 g podfosforynu sodowego rozpuszczamy w 100 ml wody. 10 ml tego roztworu umieszczamy w kolbie ze szklanym korkiem i dodajemy 50 ml 0,167%-owego roztworu $KBrO_3$ z 0,6% KBr, 50 ml wody i 10 ml 16%-owego kwasu siarkowego. Po zmieszaniu otrzymany roztwór odstawiamy na 1 godz w zakorkowanym naczyniu w ciemnym miejscu, a następnie dodajemy 2 g jodku potasowego i po upływie 2 min miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. Równocześnie wykonujemy ślepą próbę odczynników. Różnica obu

oznaczeń daje nam ilość bromu, który przereagował z podfosforynem. 1 ml 0,1n tiosiarczanu sodowego odpowiada 2,6412 mg $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$.

5%-owy wodny roztwór tej soli powinien dawać najwyżej opalizację z $BaCl_2$ i HNO_3 (SO_4) i nie powinien dawać zmętnienia z octanem ołowiu po zakwaszeniu kwasem octowym (PO_3, PO_4). Roztwór ten nie powinien: ciemnieć od siarkowodoru (metale ciężkie), niebieszczeć od razu od żelazocyjanku potasowego po zakwaszeniu kwasem solnym (Zn) oraz czernieć od kwasu solnego i chlorku cynawego (As). Nie powinien on dawać reakcji w płomieniu na potas.

218. Metafosforany sodowe *(Natrium metaphosphoricum)* $(NaPO_3)_x$

$$M = 102{,}02 \cdot x$$

Własności. Trójmetafosforan sodowy *(Natrium trimetaphosphoricum)* $Na_3P_3O_9$ jest szklistą masą rozpuszczalną w wodzie. Z wodą tworzy krystaliczną sól sześciowodną $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$ rozpuszczalną w wodzie, topiącą się w temp. 53° we własnej wodzie krystalizacyjnej, którą traci po dłuższym ogrzewaniu w temp. 50°.

Polimetafosforan sodowy *(Natrium polymetaphosphoricum)* $(NaPO_3)_x$, tzw. sól Grahama, jest szklistą masą wolno, lecz dobrze rozpuszczającą się w wodzie. Depolimeryzuje się on stopniowo w roztworze wodnym do trójmetafosforanu sodowego i ortofosforanu sodowego.

Otrzymywanie trójmetafosforanu sodowego

$$3NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_3P_3O_9 + 3H_2O$$

W tyglu platynowym umieszczamy suchy sproszkowany ortofosforan jednosodowy. Tygiel ogrzewamy w elektrycznym piecu muflowym przez 5 godz w temp. 530°; aby otrzymać produkt nie zawierający wyższych polimerów nierozpuszczalnych w wodzie, należy ogrzewać go do temp. 550° i nieco dłużej niż 5 godz.

Stop wylewamy na płytę metalową, szybko studzimy i rozbijamy na kawałki oraz proszkujemy go.

51 g otrzymanego bezwodnego trójmetafosforanu sodowego rozpuszczamy w temperaturze pokojowej w 160 ml wody. Roztwór sączymy. Do przesączu dodajemy 55 ml nasyconego wodnego uprzednio przesączonego roztworu chlorku sodowego i powstały roztwór mieszamy mieszadłem o napędzie elektrycznym przez 4 godz. Powstaje krystaliczny osad soli sześciowodnej $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$, który odsączamy i suszymy na powietrzu.

Otrzymywanie polimetafosforanu sodowego

$$xNaH_2PO_4 \longrightarrow Na_xP_xO_{3x} + xH_2O$$

W tyglu platynowym umieszczamy suchy sproszkowany ortofosforan jednosodowy i topimy go w temp. 700—900° w elektrycznym piecu muflowym, aż

powstanie przezroczysty stop. Stop wylewamy na płytę stalową i pokrywamy drugą płytą stalową, aby szybko ochłodzić go i utrudnić zamianę w niższe polimery. Podczas chłodzenia szklista masa pęka i odskakuje, należy więc brzegi płyt zabezpieczyć ścierkami, aby nie tracić preparatu. Po ochłodzeniu otrzymaną sól Grahama proszkujemy.

Analiza. Polimetafosforany sodowe ogrzewane przez kilkanaście minut z roztworem wodorotlenku sodowego przechodzą w ortofosforany, które oznaczamy zwykłymi metodami, i tą drogą oznaczamy zawartość fosforu w preparacie.

Próbkę 0,1 g polimetafosforanu sodowego, rozpuszczoną w 10 ml wody, rozcieńczamy do 50 ml wodą, zakwaszamy wobec oranżu metylowego 1n kwasem solnym oraz dodajemy nadmiaru 0,5 ml tego kwasu. Do roztworu dodajemy, mieszając, 15 ml 10%-owego chlorku barowego. Powstaje osad polimetafosforanu barowego, który odsączamy i przemywamy 0,1%-owym chlorkiem barowym. Osad rozpuszczamy w 20—30 ml 50%-owego kwasu azotowego i hydrolizujemy go do ortofosforanu gotując przez 20—30 min. Powstały ortofosforan wytrącamy jako fosforomolibdenian amonowy, z którego ilości obliczamy ilość fosforu związanego w postaci kwasu polimetafosforowego.

219. Trójfosforan sodowy *(Natrium triphosphoricum)* $Na_5P_3O_{10}$

$M = 368{,}07$

Własności. Związek ten istnieje w dwóch odmianach krystalograficznych. Postać I jest trwała (do temp. 450°); w temp. 500—600° przechodzi w postać II. Powyżej temp. 620° ta ostania przechodzi w mieszaninę pirofosforanu i polimetafosforanu sodowego. Obie postacie rozpuszczają się w wodzie i ogrzewane z nią stopniowo hydrolizują się do ortofosforanu sodowego.

Sole te z wodą tworzą krystaliczną sól sześciowodną $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, rozkładającą się przy ogrzaniu do temp. 120° bez uprzedniego stopienia i przechodzą w sól bezwodną przy ogrzaniu przez 5 godz w temp. 320°.

Otrzymywanie

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

W parownicy platynowej umieszczamy mieszaninę 2 gramocząsteczek ortofosforanu dwusodowego i 1 gramocząsteczki ortofosforanu jednosodowego dokładnie sproszkowanych.

W celu otrzymania odmiany I trójfosforanu sodowego, po odwodnieniu mieszaninę topimy 2 godz w temp. 540—580° w elektrycznym piecu muflowym. Stop wylewamy, chłodzimy i proszkujemy.

Odmianę II trójfosforanu sodowego otrzymujemy z tej samej mieszaniny topiąc ją w temp. 620° do przejrzystego stopu. W celu otrzymania tego stopu mieszaninę ogrzewamy nawet do temp. 850—900°. Otrzymany stop szybko ochładzamy do temp. 550° i w tej temperaturze utrzymujemy go przez 2 godz, a następnie wyjmujemy parownicę z pieca muflowego i szybko chłodzimy ją.

W temp. 150—100° masa rozpada się na kryształy odmiany II trójfosforanu sodowego.

Nasycone roztwory wodne odmian I lub II trójfosforanu, po nasyceniu chlorkiem sodowym, wytrącają krystaliczny $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, który odsączamy, przemywamy niewielką ilością wody i suszymy na powietrzu.

Analiza. Analiza trójfosforanu podana jest przy pirofosforanie sodowym.

220. Pirofosforan dwusodowy *(Natrium pyrophosphoricum bibasicum)*

$$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$$

$$M = 330{,}14$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,848. Rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie (I)

$$2NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

Ortofosforan jednosodowy krystalizujemy z wody. Otrzymane kryształy suszymy przez kilka godzin w temp. 70°, proszkując je co godzinę, a następnie ogrzewamy je w parownicy platynowej lub kwarcowej przez 12 godz w temp. 210° aż próbka soli po rozpuszczeniu w wodzie daje czysto biały, nie żółtawy osad z azotanem srebra.

Otrzymywanie (II)

$$Na_4P_2O_7 + 2CH_3CO_2H \longrightarrow Na_2H_2P_2O_7 + 2CH_3CO_2Na$$

Do 100 ml nasyconego w temp. 40° wodnego roztworu pirofosforanu czterosodowego dodajemy 75 ml lodowatego kwasu octowego w temp. 40°. Roztwór wytrząsamy i ogrzewamy w temp. 40° przez 2—3 godz. Po krystalizacji ochładzamy go do temp. 30°, odsączamy kryształy w 30°, przemywamy je niewielką ilością wody ochłodzonej lodem (0°) i suszymy. Jest to bezwodny pirofosforan dwusodowy. Wydajność 5 g. Z przesączów po odparowaniu w próżni i po krystalizacji z wody w temp. poniżej 20° otrzymujemy sól sześciowodną.

221. Pirofosforan czterosodowy *(Natrium pyrophosphoricum)*

$$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$$

$$M = 446{,}18$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,82. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 5,4 g tej soli, w 10° — 6,8 g, a w 100° — 93 g. Sól dziesięciowodna traci wodę krystaliza-

cyjną już w temp. 36°, a ogrzana do temp. 79° topi się we własnej wodzie krystalizacyjnej. Sól bezwodna topi się w temp. 998°.

Otrzymywanie

$$2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

100 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego ogrzewamy w misce porcelanowej do odwodnienia, proszkujemy, umieszczamy w tyglu platynowym lub kwarcowym oraz ogrzewamy w elektrycznym piecu muflowym w temp. 500° przez 5 godz aż próbka soli daje w roztworze wodnym z azotanem srebra czysto biały osad. Otrzymany związek jest bezwodnym pirofosforanem czterosodowym. Sól tę rozpuszczamy na gorąco w 100—120 ml wody, sączymy i odstawiamy na noc do krystalizacji w lodówce. Po odsączeniu otrzymujemy 50—56 g kryształów dziesięciowodnego pirofosforanu sodowego, które przemywamy nieco wodą chłodzoną lodem i suszymy na powietrzu. Sól tę możemy otrzymać z ortofosforanu dwusodowego szybciej, stapiając go w temp. 800°. Sól bezwodna krystalizuje z wody w temperaturze poniżej 79° jako sól dziesięciowodna.

Analiza. Pirofosforany możemy oznaczać grawimetrycznie. 0,5 g próbkę tych związków w postaci mieszaniny rozpuszczamy w 100 ml wody i nastawiamy *pH* tego roztworu na 3,8. Do roztworu tego dodajemy 70 ml 12,5%-owego wodnego roztworu $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ nastawionego na $pH = 3{,}8$ i miareczkujemy 0,1n NaOH roztwór ten z powrotem do $pH = 3{,}8$. Wytrąca się pirofosforan cynkowy. Po wytrąceniu odsączamy go i oczyszczamy. Osad rozpuszczamy w 15—20 ml 0,2n kwasu solnego, rozcieńczamy wodą do 150—200 ml, dodajemy 25 ml 12,5%-owego siarczanu cynkowego i nastawiamy *pH* roztworu na 3,8 za pomocą 0,1n NaOH. Wytrąca się osad, który odsączamy i przemywamy wodą w temp. 20°. Osad prażymy w temp. 400—500°, a następnie w temp. 700—800° w piecu muflowym, po czym ważymy go. Ciężar osadu ($Zn_2P_2O_7$) pomnożony przez 0,584 daje ciężar $H_4P_2O_7$, pomnożony zaś przez 0,872 — daje ciężar $Na_4P_2O_7$.

Pirofosforany gotowane z 20%-owym kwasem azotowym przez $^1/_2$ godz hydrolizują się do ortofosforanów.

Czysty pirofosforan czterosodowy można oznaczać acydymetrycznie miareczkując go w roztworze wodnym 1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 0,22309 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$. Pirofosforan dwusodowy można miareczkować 0,1n wodorotlenkiem sodowym.

Czysty pirofosforan czterosodowy powinien zawierać najwyżej 10 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 2 mg% Cl, 2 mg% CO_2, 0,5 mg% Fe, 10 mg% K, 0,1 mg% As, 01,% PO_4 i 0,25 mg% ogólnej ilości azotu oznaczanego jako amoniak po redukcji stopem Devarda.

Ortofosforan w preparacie oznaczamy w sposób następujący. 1 g próbkę soli rozpuszczamy w 15 ml wody, dodajemy 5 ml kwasu octowego ($d = 1{,}04$) i 30 ml 5%-owego azotanu barowego i dopełniamy wodą do 100 ml. Roztwór sączymy i odparowujemy do sucha. 50 ml przesączu ogrzewamy przez 2 godz w temp. 120° i ekstrahujemy pozostałość 25 ml wody. Do roztworu tego dodajemy 1 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}5$), 5 ml mieszaniny molibdenowej i ogrzewamy przez 3 godz w temp. 40—45°. W razie obecności ortofosforanów w roztworze powstaje żółte zmętnienie, które porównujemy ze zmętnieniem roztworu wzorcowego ortofosforanu przerobionego w sposób identyczny.

222. Ortofosforan jednosodowy *(Natrium orthophosphoricum monobasicum)* $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$

$M = 138.05$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,04. W roztworze daje odczyn kwaśny. Ogrzany do temp. 100° traci wodę krystalizacyjną, a w temp. 200° rozkłada się. Związek ten nie rozpuszcza się prawie w eterze i chloroformie; nie rozpuszcza się zupełnie w etanolu. W niższych temperaturach krystalizuje z 2 cząsteczkami wody $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

Rozpuszczalność w wodzie ortofosforanu jednosodowego
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	57,9	69,9	85,2	100,5	138,2						
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$			112,0			158,2					448
NaH_2PO_4							179,3	190,3	207,3	225,3	246

Gęstość wodnych roztworów ortofosforanu jednosodowego w temp. 25°

% NaH_2PO_4	Gęstość	Gramów na litr	% NaH_2PO_4	Gęstość	Gramów na litr
1	1,0045	10,045	6	1,0422	62,532
2	1,0120	20,240	8	1,0575	84,600
4	1,0270	41,080	10	1,0730	107,300

Otrzymywanie (I)

$$Na_2HPO_4 + HNO_3 \longrightarrow NaH_2PO_4 + NaNO_3$$

Rozpuszczamy 71,6 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego w 200 ml wody w temp. 40°. Otrzymany roztwór sączymy i w temp. 40° dodajemy 19 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$). Wytworzony ortofosforan jednosodowy wytrącamy dodając 2 objętości alkoholu. Sól odsączamy, przemywamy alkoholem, a następnie suszymy na powietrzu. Wodny roztwór soli nie powinien dawać osadu z chlorkiem barowym.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2HPO_4 + H_3PO_4 \longrightarrow 2NaH_2PO_4$$

Rozpuszczamy na gorąco 358 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego w 700 ml wody. Otrzymany roztwór sączymy na gorąco i dodajemy do niego 392 g 25%-owego kwasu ortofosforowego. Po wymieszaniu roztwór nie powinien dawać osadu z chlorkiem barowym. Otrzymany roztwór zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy w lodówce na dobę, sączymy wydzielone kryształy, przemywamy je niewielką ilością wody ochłodzonej lodem i suszymy na powietrzu.

Otrzymywanie (III)

$$2H_3PO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaH_2PO_4 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy umieszczamy 395 g 25%-owego kwasu ortofosforowego, podgrzewamy i dodajemy porcjami 140 g krystalicznego węglanu sodowego. Płyn ogrzewamy tak długo, aż przestanie wydzielać się CO_2, po czym sączymy go na gorąco, zagęszczamy do krystalizacji i odstawiamy na noc do lodówki. Wydzielone kryształy odsączamy, przemywamy nieco wodą ochłodzoną uprzednio lodem i suszymy na powietrzu. Z przesączów można wytrącić ten związek alkoholem.

Analiza. Kwas fosforowy w fosforanach oznaczamy alkalimetrycznie. 0,1 g próbkę fosforanu rozpuszczamy w 50 ml wody, dodajemy 30 ml 34%-owego roztworu azotanu amonowego i 15 ml 25%-owego kwasu azotowego, po czym podgrzewamy roztwór do słabego wrzenia i wlewamy stopniowo, mieszając, wrzący roztwór 3%-owego molibdenianu amonowego. Po 15 minutach odsączamy powstały osad przez lejek ze szkła porowatego i przemywamy go 50 ml gorącej wody. Osad rozpuszczamy w 10 ml 8%-owego amoniaku, dodajemy 20 ml roztworu azotanu amonowego, 30 ml wody i 1 ml roztworu molibdenianu amonowego, po czym ogrzewamy roztwór do wrzenia i dodajemy kroplami, mieszając, 20 ml gorącego 25%-owego kwasu azotowego. Po 10 minutach odsączamy osad i przemywamy go 1%-owym roztworem azotanu potasowego. Osad rozpuszczamy w nadmiarze 0,1n wodorotlenku sodowego i miareczkujemy powstały roztwór 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny do zaniku czerwonej barwy. 1 ml 0,1n NaOH związanego z fosforomolibdenianem amonowym odpowiada 0,1349 mg P, 0,602 mg $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, 1,653 mg $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, 1,5578 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

223. Ortofosforan dwusodowy *(Natrium orthophosphoricum bibasicum)* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$

[Fosforan sodowy (*Natrium phosphoricum*)]

$M = 358{,}21$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,52. W roztworze daje odczyn alkaliczny. Topi się w temp. 34,6° we własnej wodzie krystalizacyjnej. Wodę krystalizacyjną traci całkowicie w temp. 100°. Nie rozpuszcza się w etanolu. Sól ta krystalizuje z wody powyżej temp. 30° jako $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$.

Rozpuszczalność w wodzie ortofosforanu dwusodowego krystalicznego
(*w gramach na 100 g wody*)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1,67	3,6	7,7	20,8							
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$					51,8						
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$						80,2	82,9	88,1	92,4	102,9	
Na_2HPO_4											102,2

Gęstość wodnych roztworów Na_2HPO_4 w temp. 18°

% Na_2HPO_4	Gęstość	g w 1 l	% Na_2HPO_4	Gęstość	g w 1 l
1	1,009	10,09	4	1,043	41,72
2	1,020	20,40	5	1,055	52,75
3	1,031	30,93	6	1,067	64,02

Otrzymywanie (I)

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 1000 ml 25%-owego kwasu ortofosforowego, a następnie, podgrzewając i mieszając, dodajemy porcjami 700—750 g krystalicznego węglanu sodowego. Po rozpuszczeniu się węglanu otrzymany roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy do krystalizacji i pozostawiamy na dobę w lodówce. Roztwór powinien reagować słabo alkalicznie (powinien z lekka zabarwiać papierek fenoloftaleinowy na różowo). Otrzymane kryształy fosforanu sodowego odsączamy, przemywamy je nieco wodą ochłodzoną uprzednio lodem, wyciskamy i szybko suszymy na powietrzu. Sól ta wietrzeje na powietrzu. Sól bezwodną otrzymujemy przez wysuszenie soli dwunastowodnej w suszarce w temp. 100°. Wydajność soli dwunastowodnej po zagęszczeniu ługów pokrystalicznych wynosi około 750—800 g.

Otrzymywanie (II)

1000 g sproszkowanego popiołu kostnego mieszamy z 5000 ml wody oraz dodajemy, mieszając, 850 g stężonego kwasu siarkowego. Powstałą papkę odstawiamy na 2—3 dni, odsączamy od niej przez płótno płyn, a osad siarczanu wapniowego mieszamy z 2000 ml wrzącej wody, sączymy i wyciskamy przez płótno. Przesącz odparowujemy do 2000 ml, odstawiamy na tydzień i odsączamy wytrącony gips. Do roztworu dodajemy 4500 ml wody, gotujemy i dodajemy węglanu sodowego tak długo, aż przesącz nie daje osadu z roztworem węglanu sodowego. Płyn odstawiamy na dobę, sączymy, a przesącz zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy do lodówki na dobę i sączymy wydzielone kryształy. Przesącz zagęszczamy do krystalizacji. Zagęszczenie to przeprowadzamy do całkowitego prawie wyzyskania soli z roztworu. Kryształy krystalizujemy z 2,5 części gorącej wody, odstawiamy płyn w lodówce na parę dni, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je wodą z lodu i szybko suszymy w temperaturze pokojowej. Otrzymujemy około 1800 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. W podobny sposób można otrzymać tę sól z apatytów.

Analiza. 5 g ortofosforanu dwusodowego rozpuszczamy w 100 ml wody, dodajemy 2—3 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego i miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 0,35821 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

Czysty ortofosforan dwusodowy nie powinien zawierać więcej, niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 2 mg% CO_2, 1 mg% Pb (metali ciężkich), 0,5 mg% Fe, 10 mg% K, 0,25 mg% As i 1 mg% ogólnego azotu.

224. Ortofosforan sodowo-amonowy *(Natrio-Ammonium orthophosphoricum)* $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$

[Fosforan sodowo-amonowy (*Natrium-Ammonium phosphoricum*)]

$M = 209{,}13$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, lekko alkaliczne (alkaliczne na lakmus, obojętne na fenoloftaleinę); gęstość 1,574. Topi się (z rozkładem) w temp. 79°. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 16,7 g tej soli, w 100° — 100 g.

Otrzymywanie (I)

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl \longrightarrow NaNH_4HPO_4 + NaCl$$

650 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego i 100 g chlorku amonowego rozpuszczamy w 200 ml wrzącej wody. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy ortofosforanu sodowo-amonowego, przemywamy je małą ilością wody ochłodzonej uprzednio lodem i oczyszczamy przez ponowną krystalizację z wody zalkalizowanej NH_4OH. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy nowe porcje tych kryształów.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2HPO_4 + (NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow 2NaNH_4HPO_4$$

1000 g 50%-owego kwasu fosforowego zobojętniamy na papierek lakmusowy stężonym amoniakiem ($d = 0{,}9$). Do roztworu tego dodajemy 1600 g sproszkowanego, krystalicznego ortofosforanu dwusodowego, a następnie alkalizujemy roztwór amoniakiem. Mieszaninę mieszamy i ogrzewamy, po czym ochładzamy ją do krystalizacji i po upływie 24 godz odsączamy wydzielone kryształy, które oczyszczamy przez krystalizację z wody zalkalizowanej amoniakiem. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy resztę tej soli.

Otrzymywanie (III)

$$NaH_2PO_4 + NH_4OH \longrightarrow NaNH_4HPO_4 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej ogrzewamy 1000 ml 25%-owego kwasu fosforowego, mieszamy i stopniowo dodajemy 138 g bezwodnego węglanu sodowego. Roztwór odparowujemy do połowy, dodajemy 450 g 10%-owego amoniaku, mieszamy, sączymy na gorąco i odparowujemy do pojawienia się pierwszych kryształów. Następnie roztwór odstawiamy do krystalizacji na przeciąg 1—2 dni w lodówce i odsączamy wydzielone kryształy, które suszymy w temperaturze nie wyższej niż 25—30°. Z zagęszczonych przesączów wytrącamy resztę soli, dodając do nich równą objętość alkoholu. Wydajność 500 g.

Analiza. Ortofosforan sodowo-amonowy oznaczamy acydymetrycznie miareczkując go 1n kwasem solnym, podobnie jak ortofosforan dwusodowy.

225. Ortofosforan trójsodowy *(Natrium orthophosphoricum tribasicum)* $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$

[Fosforan trójsodowy]

$M = 380{,}20$

Własności. Tworzy bezbarwne alkaliczne kryształy; gęstość 1,62. Topi się (z rozkładem) w temp. 73,4°. Wodę krystalizacyjną traci w temp. 100°. Rozpuszcza się bardzo dobrze we wrzącej wodzie. W 100 g wody w temp. 15° rozpuszcza się 28,3 g tej soli.

Gęstość roztworów wodnych Na_3PO_4 w temp. 15°

% Na_3PO_4	Gęstość	g w 1 l	% Na_3PO_4	Gęstość	g w 1 l
1	1,0087	10,087	6	1,0624	63,744
2	1,0194	20,388	7	1,0737	75,159
3	1,0299	30,897	8	1,0850	86,800
4	1,0405	41,620	9	1,0962	98,658
5	1,0515	52,575	10	1,1083	110,830

Otrzymywanie

$$Na_2HPO_4 + NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + H_2O$$

W zlewce umieszczamy 100 g sproszkowanego, krystalicznego ortofosforanu dwusodowego i rozpuszczamy, podgrzewając do temp. 80°, w możliwie małej ilości wody. Do roztworu tego dodajemy 100 g wodorotlenku sodowego w 100 g wody. Zlewkę wstawiamy do zlewki większej, z gliceryną, tak aby poziom gliceryny był wyższy od poziomu roztworu fosforanu w zlewce pierwszej. Zlewki nakrywamy i umieszczamy w cieplarce w temp. 77°. Po 10 godz na dnie pierwszej zlewki zbierają się kryształy ortofosforanu trójsodowego, które szybko odsączamy i przemywamy alkoholem. Kryształy te przechowujemy pod alkoholem lub benzyną, ponieważ absorbują one silnie dwutlenek węgla z powietrza. Sól tę można krystalizować z 2 części wody (zalkalizowanej).

Roztwór z fosforanem można ogrzewać, zamiast w łaźni glicerynowej, bezpośrednio w suszarce w temp. 77°, chroniąc go od CO_2 powietrza rurką z wapnem sodowanym.

Analiza. Ortofosforan trójsodowy oznaczamy, podobnie jak ortofosforan dwusodowy, miareczkując go 1n HCl wobec metyloranżu. 1 ml 1n HCl odpowiada 0,19010 g $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$

226. Ortoarsenian dwusodowy *(Natrium orthoarsenicicum bibasicum)* $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$

[Arsenian sodowy (*Natrium arsenicicum*)]

$M = 312{,}04$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,871. Topi się w temp. 57° we własnej wodzie krystalizacyjnej, którą traci w temp. 100°. Rozpuszcza się słabo w etanolu.

Rozpuszczalność Na_2HAsO_4 w wodzie

(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	15°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
$Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$	17,2				140,7				
$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$			61						100
Na_2HAsO_4	7,3	15,5		26,5	37	47	65	85	

Gęstość wodnych roztworów Na_2HAsO_4 w temp. 14°

%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0090	10	1,0964
2	1,0175	12	1,1180
4	1,0355	14	1,1406
6	1,0553	16	1,1635
8	1,0755		

Ortoarsenian dwusodowy tworzy również sól dwunastowodną $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$ o gęstości 1,72. Topi się ona w temp. 28° we własnej wodzie krystalizacyjnej, którą traci w temp. 100°.

Otrzymywanie (I)

$$As_2O_3 + 2NaNO_3 \longrightarrow 2NaAsO_3 + N_2O_3$$

$$2NaAsO_3 + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2Na_2HAsO_4 + CO_2$$

Mieszamy 58 g sproszkowanego trójtlenku arsenu z 50 g azotanu sodowego i prażymy do ciemnego żaru w tyglu glinkowym na płomieniu lub w piecu muflowym. Ze stopu wydzielają się brunatne tlenki azotu. Stop wylewamy na płytę, po ochłodzeniu proszkujemy i rozpuszczamy w sześcio- do siedmiokrotnej ilości wrzącej wody. Do wrzącego roztworu dodajemy porcjami, mieszając, 75 g krystalicznego węglanu sodowego rozpuszczonego w 150 ml wody, aż roztwór reaguje alkalicznie. Następnie roztwór ochładzamy do temp. 18—25°, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je małą ilością zimnej wody i suszymy w temperaturze pokojowej. Ługi pokrystaliczne alkalizujemy węglanem sodowym, zagęszczamy i zbieramy z nich nowe porcje kryształów. Wydajność 100—120 g.

Otrzymywanie (II)

$$H_3AsO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HAsO_4 + 2H_2O$$

W parownicy podgrzewamy 200 g 25%-owego kwasu arsenowego i, mieszając, zobojętniamy go 100 g 28%-owego wodorotlenku sodowego do słabo

alkalicznej reakcji. Roztwór sączymy na gorąco i zagęszczamy do krystalizacji, tak jak podano wyżej.

Otrzymywanie (III)

$$As_2O_3 + 2H_2O_2 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_2HAsO_4 + 2CO_2 + H_2O$$

100 g sproszkowanego trójtlenku arsenu i 340 g węglanu sodowego rozpuszczamy na gorąco w możliwie małej ilości wody. Roztwór chłodzimy, mieszamy i dodajemy, stopniowo, kroplami 30%-owego dwutlenku wodoru tak długo, aż roztwór przestanie odbarwiać roztwór jodu w roztworze wodnym jodku potasu, po czym gotujemy, sączymy na gorąco i zagęszczamy do krystalizacji. Wydzielone kryształy sączymy i oczyszczamy je przez krystalizację z wody.

Analiza. 0,25 g ortoarsenianu dwusodowego rozpuszczamy w 25 ml wody, umieszczamy w kolbie ze szklanym korkiem i dodajemy 25 ml 25%-owego kwasu solnego, oraz roztwór 2 g jodku potasowego w 5 ml wody. Roztwór, w zamkniętym naczyniu, pozostawiamy na $^1/_2$ godz w ciemności, dodajemy do niego 25 ml wody i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 15,602 mg $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

Roztwór wodny ortoarsenianu zakwaszony kwasem azotowym nie powinien: dawać zmętnienia z azotanem srebra (Cl) i chlorkiem barowym (SO_4), odbarwiać roztworu jodu (As_2O_3) i dawać reakcji na azotany ($FeSO_4$ i H_2SO_4).

*227. Bizmutan sodowy *(Natrium bismuticum)* $NaBiO_3$

$M = 280{,}00$

Własności. Jest to bezpostaciowy, żółty lub brunatny proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie. Ogrzany rozkłada się, brunatnieje, czerwienieje. Rozkłada się pod wpływem kwasów z wydzieleniem tlenu; kwas solny rozkłada go z wydzieleniem chloru.

Otrzymywanie (I)

$$BiOOH + NaOBr + NaOH \longrightarrow NaBiO_3 + NaBr + H_2O$$

25 g metalicznego, granulowanego bizmutu rozpuszczamy w 60 ml stężonego kwasu azotowego i 20 ml wody, a następnie sączymy i przesącz zobojętniamy 20%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Do otrzymanego roztworu dodajemy, mieszając, 15 g wodorotlenku sodowego, rozpuszczonego w 30 ml wody. Mieszamy, ogrzewamy w temp. 100° przez $^1/_2$ godz, po czym odsączamy wytrącony osad uwodnionego tlenku bizmutawego i przemywamy go pięciokrotnie wrzącą wodą (po 200 ml za każdym razem).

Osad dodajemy do roztworu 75 g wodorotlenku sodowego w 75 ml wody, ogrzanego uprzednio do temp. 130—135°. Otrzymany płyn mieszamy i wkraplamy przez kapilarę, zanurzoną poniżej poziomu cieczy, 15 ml bromu (z szyb-

kością 25 kropli na minutę). Wkraplanie bromu trwa ok. 3 godz. Otrzymaną brunatną zawiesinę biznutanu sodowego powoli wlewamy, mieszając do 1500 ml wody i mieszamy w dalszym ciągu przez 15—20 min. Wytrącony osad odsączamy i przemywamy czterokrotnie (po 1500 ml) wodą destylowaną, po czym suszymy w temp. 80°. Wydajność 90—100%.

Otrzymywanie (II)

34 g trójtlenku bizmutu zawieszamy w 300 ml 40%-owego wodorotlenku sodowego, ogrzewamy do wrzenia, mieszamy i powoli pod powierzchnię cieczy wkraplamy 60 g bromu. Powstaje brunatny osad, który odsączamy i przemywamy 40%-owym NaOH. Osad zawieszamy w 600 ml wody i mieszamy, tak długo, aż przybierze jasnobrunatne zabarwienie. Następnie sączymy go, mieszamy z 300 ml 53%-owego NaOH, gotujemy $^1/_2$ godz, sączymy, przemywamy 50%-owym NaOH, wytrząsamy z 600 ml wody, sączymy, przemywamy wodą i suszymy na talerzu porowatym. Wydajność 34 g.

Otrzymywanie (III)

$$Bi_2O_3 + 2Na_2O_2 \longrightarrow 2NaBiO_3 + Na_2O$$

W tyglu niklowym topimy 100 g wodorotlenku sodowego, ogrzewamy go do czerwonego żaru i stopniowo dodajemy, mieszając, szpatelką niklową 50 g bezwodnego zasadowego azotanu bizmutawego, a następnie 28 g nadtlenku sodowego. Stop mieszamy kilka minut po dodaniu nadtlenku i wylewamy go na płytę stalową. Po ochłodzeniu proszkujemy go i ekstrahujemy gorącą wodą, odsączamy powstały bizmutan sodowy i przemywamy go gorącą wodą. Osad suszymy w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Bizmutan sodowy otrzymuje się również przez stopienie 50 g suchego trójtlenku bizmutu z 25 g nadtlenku sodowego, najpierw w temp. 350°, a następnie w temp. 600°, aż przestaną się tworzyć w stopie bańki tlenu. Po ochłodzeniu stop proszkujemy, rozpuszczamy w wodzie, odsączamy, po czym przemywamy i suszymy brunatny osad.

Analiza. W kolbie ze szklanym korkiem umieszczamy 1 g bizmutanu sodowego, świeżo przyrządzony roztwór 3 g jodku potasowego w 30 ml wody i 30 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$). Zakorkowaną kolbkę odstawiamy w ciemnym miejscu na godzinę, wstrząsając nią od czasu do czasu. Następnie dopełniamy roztwór do 100 ml wodą, dodajemy 70 ml 0,1n tiosiarczanu sodowego i nadmiar tiosiarczanu niezwiązanego z wydzielonym jodem miareczkujemy 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 0,8 mg czynnego tlenu. Preparat powinien zawierać 5% czynnego tlenu.

Próbkę bizmutanu sodowego (5 g) gotujemy przez 3 min z 0,5 g siarczanu sodowego i 40 ml wody, chłodzimy, dodajemy 50 ml wody i sączymy. Przesącz nie powinien dawać silnego zmętnienia z $AgNO_3$ (dopuszczalne do 2 mg% Cl), najwyżej słabo żółte zabarwienie z KJ i HCl (dopuszczalne do 8 mg% czynnego tlenu) oraz nie powinien odbarwiać roztworu indyga po dodaniu chlorku sodowego i po zakwaszeniu kwasem siarkowym (dopuszczalne do 4 mg% NO_3).

5,5 g preparatu wytrząsane z 15 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}5$) i 30 ml wody, po przesączeniu przez lejek Schotta, mieć powinno jasnoróżowe zabarwienie (przy zawartości poniżej 0,5 mg% Mn w preparacie).

228. Fluoroboran sodowy *(Natrium fluoroboricum)* $NaBF_4$

$M = 109{,}82$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, dobrze rozpuszczalne w wodzie (ok. 20%), słabo natomiast rozpuszczalne w etanolu.

Otrzymywanie

$$4HF + H_3BO_3 \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O$$

$$HBF_4 + NaOH \longrightarrow NaBF_4 + H_2O$$

Do parownicy platynowej (lub z plastyku odpornego na działanie fluorowodoru) wlewamy 100 ml 47%-owego kwasu fluorowodorowego, ochładzamy go lodem i stopniowo, małymi porcjami, dodajemy, mieszając szpatelką platynową, 36,3 g sproszkowanego kwasu borowego, zwracając uwagę na to, aby ciecz nie zagrzała się, co spowodowałoby ulatnianie się fluorowodoru. Ciecz odstawiamy na 6 godz w temperaturze pokojowej, ochładzamy ją silnie lodem z solą i, mieszając, stopniowo dodajemy 5n wodorotlenku sodowego (lub 21,3 g Na_2CO_3), aż ciecz stanie się alkaliczna wobec oranżu metylowego. Należy przy tym zwrócić uwagę na to, by temperatura utrzymywała się w granicach 10°. Otrzymany roztwór fluoroboranu sodowego zagęszczamy w możliwie niskiej temperaturze w próżni. Po zagęszczeniu i ochłodzeniu najpierw krystalizuje fluorek sodowy, który odsączamy, później fluoroboran sodowy, który odsączamy i szybko suszymy w próżni. Sól ta zawsze zawiera fluorek sodowy. W roztworach wodnych fluroboran rozkłada się łatwo do fluorku sodowego.

229. Czteroboran sodowy *(Natrium tetraboricum)* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

[Boraks (*Natrium boricum*)]

$M = 381{,}43$

Własności. Tworzy bezbarwne alkaliczne kryształy o gęstości 1,73. Topi się we własnej wodzie krystalizacyjnej w temp. 75°. Rozpuszcza się w glicerynie. Bardzo trudno rozpuszcza się w etanolu. Ogrzany silniej traci wodę krystalizacyjną i przechodzi w sól bezwodną, która topi się w temperaturze czerwonego żaru.

Rozpuszczalność krystalicznego czteroboranu sodowego w wodzie
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2,83	4,65	7,88	11,9	17,9	27,41	40,43	57,85	76,2	119,7	201,4

Otrzymywanie (I)

$$2CaB_4O_7 \cdot Na_2B_4O_7 \cdot 18H_2O + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 3Na_2B_4O_7 + 2CaCO_3 + 18H_2O$$

500 g minerału boronatrokalcytu, sproszkowanego i przesianego, i 300 g krystalicznego węglanu sodowego ogrzewamy z 1250 ml wody na łaźni wodnej przez dwie godziny. Odsączamy na gorąco osad węglanu wapniowego, przemywamy go niewielką ilością gorącej wody, a przesącz zagęszczamy i wstawiamy na dobę do lodówki do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączamy, przemywamy zimną wodą i rekrystalizujemy z wody (na 1 cz. kryształów bierzemy 1 cz. wrzącej wody). Kryształy suszymy bibułą, a następnie szybko suszymy na powietrzu. Wydajność 375—450 g.

Otrzymywanie (II)

$$4H_3BO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

40 g wodorotlenku sodowego rozpuszczamy w 400 ml wody, roztwór ogrzewamy na łaźni wodnej, mieszamy i dodajemy porcjami 124 g kwasu borowego. Po rozpuszczeniu się kwasu roztwór odstawiamy do krystalizacji w lodówce, a następnie sączymy i przemywamy wydzielone kryształy.

Otrzymywanie (III)

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$$

Rozpuszczamy 1300 g krystalicznego węglanu sodowego w 1500 ml wrzącej wody i dodajemy porcjami 1200 g kwasu borowego. Po rozpuszczeniu się kwasu roztwór odstawiamy do krystalizacji w temp. 27—28° na 2—3 dni. Bezwodny boraks otrzymujemy z soli dziesięciowodnej przez stopienie i wyprażenie jej w temp. 400°.

Analiza. 1 g czteroboranu sodowego rozpuszczamy w 50 ml wody, a następnie miareczkujemy go 0,2n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,2n HCl odpowiada 0,038143 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Czysty czteroboran sodowy zawiera 47% wody i może zawierać do: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,7 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 1 mg% CO_2, 1 mg% metali ciężkich (Pb), 0,5 mg% Fe, 5 mg% Ca i 3 mg% As.

230. Nadboran sodowy *(Natrium perboricum)* $NaBO_3 \cdot 4H_2O$

$M = 153{,}88$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się trudno w wodzie. Rozpuszcza się nieco w etanolu. Rozkłada się pod wpływem gorącej wody z wydzieleniem tlenu.

Otrzymywanie

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 4H_2O_2 \longrightarrow 4NaBO_3 + 5H_2O$$

Rozpuszczamy 120 g czteroboranu sodowego i 24 g wodorotlenku sodo-

wego w 400 ml wody. Otrzymany roztwór sączymy, po czym oziębiamy go lodem, mieszamy i dodajemy 720 ml 3%-owego dwutlenku wodoru lub odpowiednio mniejszą ilość roztworu mocniejszego. Roztwór odstawiamy na dobę do krystalizacji, odsączamy wydzielone kryształy, a następnie przemywamy je zimną wodą, etanolem oraz eterem i suszymy na powietrzu. Wydajność 80—92 g.

Analiza. 0,1 g nadboranu sodowego rozpuszczamy w 9 ml wody i 1 ml 20%-owego kwasu siarkowego w kolbce ze szklanym korkiem, oraz dodajemy 1 g jodku potasowego. Roztwór mieszamy, zamykamy kolbę korkiem i odstawiamy w ciemne miejsce na pół godziny, a następnie miareczkujemy wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 7,694 mg $NaBO_3 \cdot 4H_2O$.

Nadboran sodowy zalany zimnym 10%-owym kwasem azotowym nie powinien: wydzielać dwutlenku węgla, dawać zmętnień z chlorkiem barowym, azotanem srebrowym oraz czernieć od siarkowodoru.

231. Wodorowęglan sodowy *(Natrium hydrocarbonicum)* $NaHCO_3$

[Kwaśny węglan sodowy, dwuwęglan sodowy (*Natrium bicarbonicum*)]

$M = 84{,}0$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, gęstość 2,2. Roztwór wodny wodorowęglanu ma odczyn alkaliczny. W temp. 270° rozkłada się z wydzieleniem wody i CO_2. Nie rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność $NaHCO_3$ w wodzie (w 100 g)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Ilość (w gramach) $NaHCO_3$	6,9	8,15	9,6	11,1	12,7	14,45	16,4

Gęstość wodnych roztworów $NaHCO_3$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0059	5	1,0354
2	1,0132	6	1,0429
3	1,0206	7	1,0505
4	1,0280	8	1,0581

Otrzymywanie (I)

$$NaCl + NH_4OH + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

W kolbie o trzech szyjkach, zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym, rurkę do doprowadzenia dwutlenku węgla i rurkę odprowadzającą dla gazu, umieszczamy roztwór 150 g czystego chlorku sodowego w 500 ml 10%-owego amoniaku (uprzednio przesączony). Przez roztwór ten przepusz-

czamy w ciągu kilku godzin silny strumień dwutlenku węgla, chłodząc zawartość kolby lodem, jeśli się nagrzewa. W miarę nasycania roztworu dwutlenkiem węgla, wytrąca się drobnokrystaliczny dwuwęglan sodowy. Roztwór odstawiamy na noc do lodówki, odsączamy wydzielone kryształy i przemywamy je nieco zimną wodą.

Kryształy można oczyścić przez krystalizację z wody o temperaturze nie wyższej niż 50°, aż nie będą zawierały chlorków. Otrzymane kryształy suszymy w temperaturze pokojowej nie wyższej niż 30°. Wydajność około 50%.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$$

W kolbie używanej w metodzie pierwszej umieszczamy uprzednio przesączony roztwór 500 g krystalicznego węglanu sodowego w 750 ml wody. Roztwór ten mieszamy i nasycamy go przez 2—3 godzin dwutlenkiem węgla pod nadciśnieniem. W miarę nasycania wytrąca się krystaliczna sól, którą odsączamy po skończonej reakcji, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i etanolu oraz suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Wydajność 200—250 g. Sól ta nadaje się na wzorzec acydymetryczny. Przesącze nasycone dwutlenkiem węgla wstawiamy na dobę do lodówki i odsączamy nową porcję tej soli.

Analiza. 1 g próbkę $NaHCO_3$ rozpuszczamy w 50 ml wody i miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 84,005 mg $NaHCO_3$.

Sól używana do analizy powinna zawierać najwyżej: 20 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 3 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 0,9 mg% Pb, 1 mg% Fe, 5 mg% Ca, 5 mg% Mg, 10 mg% SiO_2, 5 mg% SCN, 5 mg% K i 0,2 mg% NH_4. Roztwór wodny tej soli nie powinien czerwienić fenoloftaleiny i wiązać jodu.

232. Węglan sodowy *(Natrium carbonicum)* Na_2CO_3

[Soda]

$M = 105{,}99$

Własności. Jest to biały proszek o gęstości 2,533. Roztwór wodny sody ma odczyn alkaliczny. Topi się w temp. 851°. Przy silnym ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu i eterze. Z wodą tworzy sól krystaliczną $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ o gęstości 1,46; w temp. 34° traci 5 cząsteczek wody, w temp. zaś 100° — resztę wody krystalizacyjnej.

Rozpuszczalność Na_2CO_3 w wodzie
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	7	12,5	21,5	38,8				
Na_2CO_3				50,5	48,5	46,4	45,8	45,5

Gęstość wodnych roztworów $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ w temp. 15°

Stężenie w %	Gęstość	Stężenie w %	Gęstość	Stężenie w %	Gęstość
1	1,004	14	1,054	27	1,106
2	1,008	15	1,058	28	1,110
3	1,012	16	1,062	29	1,114
4	1,016	17	1,066	30	1,119
5	1,020	18	1,070	31	1,123
6	1,023	19	1,074	32	1,127
7	1,027	20	1,078	33	1,130
8	1,031	21	1,082	34	1,135
9	1,035	22	1,086	35	1,139
10	1,039	23	1,090	36	1,143
11	1,043	24	1,094	37	1,147
12	1,047	25	1,099	38	1,150
13	1,050	26	1,104		

Otrzymywanie (I)

Przyrządzamy gorący roztwór 1000 g krystalicznej sody w 300—350 g wody, który następnie, po ochłodzeniu, sączymy i mieszamy tak, aby wytrącił się drobnokrystaliczny osad. Osad ten odsączamy i przemywamy wodą, ochłodzoną uprzednio lodem, tak długo, aż zakwaszony przesącz przestanie dawać osad z chlorkiem barowym i azotanem srebrowym. Otrzymaną sól rozpuszczamy na gorąco w 500 ml wody i odstawiamy do krystalizacji w temp. 15—20°. Kryształy odsączamy, przemywamy wodą z lodu i suszymy w temperaturze pokojowej. Przesącze zagęszczamy do nowej krystalizacji.

Krystaliczny węglan sodowy proszkujemy i suszymy najpierw w temp. 25°, a następnie, mieszając od czasu do czasu, suszymy w temp. 40—50°, aż straci połowę swej wagi. Powstaje osuszony węglan sodowy (*Natrium carbonicum siccum*), zawierający około 74,2% Na_2CO_3. Zupełnie suchy węglan sodowy bez wody krystalizacyjnej otrzymujemy podczas suszenia sproszkowanej soli w temp. 100°.

Otrzymywanie (II)

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

200 g wodorowęglanu sodowego umieszczamy w tyglu porcelanowym i prażymy go w temp. 350—400°, najlepiej w piecu muflowym, albo po włożeniu do tygla żelaznego, na płomieniu gazowym. Po upływie 30—60 minut sól traci wodę i dwutlenek węgla przechodzi w czysty, bezwodny węglan sodowy, który możemy krystalizować z wody. Wydajność: 120 g soli bezwodnej. Sól bezwodną rozcieramy i ochładzamy w eksykatorze nad stężonym kwasem siarkowym, ponieważ sól absorbuje z powietrza wodę.

Analiza. 3 g krystalicznego węglanu sodowego rozpuszczamy w 50 ml wody i miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 mililitr 1n HCl odpowiada 143,07 mg $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Węglan sodowy do analizy nie powinien zawierać więcej jak: 20 mg% wodorotlenku sodowego, który oznaczamy w sposób następujący: 2 g próbkę tej soli rozpuszczamy w 50 ml wody, dodajemy roztwór 3 g chlorku barowego w 30 ml wody, mieszamy i dopełniamy wodą do 100 ml. Otrzymany roztwór sączymy i 50 ml przesączu miareczkujemy 0,1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 4 mg NaOH.

Węglan sodowy do analiz nie powinien zawierać więcej jak: 2,5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,5 mg% Cl, 2 mg% SO_4, 1 mg % SiO_2, 1 mg % NO_3, 1 mg % PO_4, 0,9 mg % metali ciężkich (Pb), 0,2 mg% Fe, 0,5 mg% Al, 2 mg% Ca, 0,2 mg% Mg, 10 mg% K, 0,1 mg% NH_4 i 0,01 mg% As. Osad wytrącony z azotanem srebrowym i ogrzany do temp. 60—70° nie powinien ciemnieć.

233. Węglan sodowo-potasowy *(Natrium-Kalium carbonicum)*

Przyrządzamy mieszaninę złożoną ze 106 części wagowych bezwodnego węglanu sodowego i 138 części bezwodnego węglanu potasowego. Mieszaninę tę proszkujemy i dokładnie mieszamy. Topi się ona w temperaturze nieco niższej niż węglan sodowy.

234. Tiowęglan sodowy *(Natrium thiocarbonicum)* $Na_2CS_3 \cdot H_2O$

$M = 172{,}19$

Własności. Tworzy żółty, krystaliczny proszek. Rozpuszcza się w zimnej wodzie. Rozkłada się przy ogrzaniu i pod wpływem gorącej wody.

Otrzymywanie

$$Na_2S + CS_2 \longrightarrow Na_2CS_3$$

40 g wodorotlenku sodowego rozpuszczamy w 60 ml wody i nasycamy siarkowodorem. Do powstałego roztworu wodorosiarczku potasowego dodajemy 40 g wodorotlenku sodowego w 60 ml wody, a po wymieszaniu — 76 g dwusiarczku węgla. Mieszaninę silnie wstrząsamy i pozostawiamy w zamkniętej kolbie na dobę, w temperaturze pokojowej. Następnie płyn ogrzewamy godzinę pod chłodnicą zwrotną, a następnie w zamkniętej kolbie odstawiamy na dobę do lodówki, do krystalizacji. Wydzielone kryształy sączymy, przemywamy je niewielką ilością wody (ochłodzonej uprzednio lodem) i etanolem i suszymy w eksykatorze próżniowym. Przesącze, po zagęszczeniu w próżni w niskiej temperaturze, dają nowe porcje tej soli.

235. Mrówczan sodowy *(Natrium formicicum)* HCO_2Na

$M = 68{,}00$

Własności. Tworzy bezbarwne higroskopijne kryształy; gęstość 1,92. Topi się w temp. 253°. Związek ten nieznacznie tylko rozpuszcza się w etanolu, nie rozpuszcza się natomiast w eterze. Z wodą tworzy krystaliczną sól czterowodną $HCO_2Na \cdot 4H_2O$, która traci wodę w temp. 100°. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza 44 g soli bezwodnej, w 100° — 160 g.

Otrzymywanie

$$Na_2CO_3 + 2HCO_2H \longrightarrow 2NaO_2CH + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy uprzednio przesączony, gorący roztwór 286 g krystalicznego węglanu sodowego w 500 ml wody i stopniowo, mieszając, dodajemy 98 g 95%-owego kwasu mrówkowego, rozcieńczonego 200 ml wody, aż odczyn roztworu będzie lekko kwaśny. Powstały roztwór zagęszczamy do krystalizacji i ochładzamy w lodzie. Wydzielone kryształy sączymy, wyciskamy na talerzu porowatym i suszymy w eksykatorze, a następnie suszymy w suszarce w temp. 120—140°, aby ją odwodnić.

Analiza. 0,1 g mrówczanu sodowego rozpuszczamy w 10 ml wody, alkalizujemy nieco 0,1n NaOH i dodajemy 50 ml 0,1n nadmanganianu potasowego. Roztwór ogrzewamy na łaźni wodnej 5—10 minut, dodajemy 2—3 g jodku potasowego, chłodzimy do 20°, zakwaszamy 5—10 ml 20%-owego kwasu siarkowego, pozostawiamy w zamkniętej kolbce ze szklanym korkiem w ciemnym miejscu na pół godziny i miareczkujemy wydzielony jod z nadmiaru nadmanganianu 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml zużytego 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 3,4 mg bezwodnego mrówczanu sodowego.

236. Octan sodowy *(Natrium aceticum)* CH_3CO_2Na

$M = 82{,}02$

Własności. Jest to bezbarwny proszek o gęstości 1,528. Topi się w temp. 324°. Rozpuszcza się w etanolu (w 18° — 2,1%). Z wodą tworzy trójwodną krystaliczną sól $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ o gęstości 1,45, która topi się w temp. 58—77° we własnej wodzie krystalizacyjnej.

Rozpuszczalność w wodzie octanu sodowego
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$C_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$	36,3	40,8	46,5	54,5	65,5	83	139				
CH_3CO_2Na	119	121	123,5	126	129,5	134	139,5	146	153	161	170

Gęstość wodnych roztworów octanu sodowego (bezwodnego) w 20°/4°

Stężenie w %	Gęstość	Stężenie w %	Gęstość
1	1,0033	16	1,0807
2	1,0084	18	1,0913
4	1,0186	20	1,1021
6	1,0289	22	1,1130
8	1,0392	24	1,1240
10	1,0495	26	1,1351
12	1,0598	28	1,1462
14	1,0702		

Otrzymywanie

$$Na_2CO_3 + 2CH_3CO_2H \longrightarrow 2CH_3CO_2Na + CO_2 + H_2O$$

500 g lodowatego kwasu octowego mieszamy z 1000 ml wody, ogrzewamy w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej i dodajemy stopniowo porcjami, mieszając, 1175 g krystalicznego węglanu sodowego do słabo kwaśnej reakcji. Płyn ogrzewamy do wrzenia, sączymy na gorąco i odstawiamy do lodówki na noc do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączamy, wyciskamy na talerzu porowatym i suszymy w temperaturze pokojowej. Przesącze po zagęszczeniu dają nowe porcje tej soli. Resztę przesączu odparowujemy do sucha w celu otrzymania soli bezwodnej. Wydajność 1000—1050 g.

Bezwodny octan sodowy otrzymujemy z octanu krystalicznego, który stapiamy w parownicy porcelanowej, niklowej lub żelaznej, najlepiej na łaźni elektrycznej, mieszając stop łyżeczką niklową. Sól najpierw topi się w swej wodzie krystalizacyjnej, a następnie w miarę wyparowywania wody gęstnieje i w końcu krzepnie. Po silniejszym ogrzaniu sól ponownie topi się (w temp. około 315°). Sól mieszamy tak długo, aż otrzymamy jednolity ciekły stop, unikając przy tym przegrzania. W razie przegrzania, stop ciemnieje i wydziela się z niego palny gaz. Stop nieco chłodzimy i wylewamy go na płytę kamienną, a po ostudzeniu i zakrzepnięciu kruszymy go i proszkujemy. Ponieważ sól absorbuje wodę z powietrza, przechowujemy ją w zaparafinowanych słoikach.

Analiza. 0,1 g octanu sodowego rozpuszczamy w 20 ml bezwodnego kwasu octowego. Roztwór ten miareczkujemy 0,1n kwasem nadchlorowym w bezwodnym kwasie octowym wobec fioletu metylowego. 1 ml 0,1n $HClO_4$ odpowiada 8,202 mg CH_3CO_2Na.

Czysty octan sodowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 8 mg% NaOH, 0,3 mg% Cl, 2 mg% SO_4, 5 mg% SO_3, 0,3 mg% PO_4, 1,5 mg% NO_3, 0,5 mg% Fe, 0,5 mg% Al, 1 mg% Ca, 0,5 mg% Mg, 0,05 mg% As, 5 mg% HCO_2H 0.9 mg% metali ciężkich (Pb).

237. Szczawian sodowy (*Natrium oxalicum*) $Na_2C_2O_4$

$M = 133{,}99$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 3,7 g tej soli, w 100° — 6,33 g.

Otrzymywanie

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

300 g krystalicznego kwasu szczawiowego rozpuszczamy na gorąco w 6000 ml wody, sączymy i na gorąco dodajemy około 190 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody, tak aby roztwór był lekko alkaliczny. Otrzymany roztwór

zagęszczamy pod próżnią w temp. 80°, pozostawiamy na noc w lodówce, odsączamy wydzielone kryształy i przemywamy je niewielką ilością wody ochłodzonej uprzednio lodem. 100 g tej soli rozpuszczamy w 2000 ml wrzącej wody. Płyn sączymy na gorąco i wlewamy do 8400 ml 95%-wego alkoholu. Odsączamy wytrącony czysty szczawian sodowy i suszymy go w temp. 125°.

Analiza. 0,25 g szczawianu sodowego rozpuszczamy w 10 ml wody, dodajemy 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) i miareczkujemy 0,1n nadmanganianem potasowym. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 6,6997 mg bezwodnego szczawianu sodowego.

Czysty szczawian sodowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 10 mg% wody, 20 mg% kwasów lub zasad (węglanu sodowego, kwaśnego szczawianu sodowego), 2 mg% Cl, 20 mg% SO_4, 0,2 mg% ogólnej ilości azotu, 1,5 mg% PO_4, 0,5 mg% Fe, 10 mg% K i 1 mg% metali ciężkich (Pb). Ogrzany ze stężonym kwasem siarkowym nie powinien ciemnieć.

238. Winian sodowo-potasowy *(Natrium-Kalium tartaricum)*

$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$

[Sól Seignetta]

$M = 282{,}19$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, gęstość 1,79. Topi się w temp. 70—80° we własnej wodzie krystalizacyjnej. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. W temp. 215° traci całą wodę krystalizacyjną. Rozpuszcza się bardzo trudno w etanolu. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 26 g tej soli, w 100° — 66 g.

Gęstość wodnych roztworów winianu sodowo-potasowego w 20°/4°

$NaKC_4H_4O_6$	Gęstość	Gramów na litr	% $NaKC_4H_4O_6$	Gęstość	Gramów na litr
1	1,0049	10,05	20	1,1419	228,4
2	1,0116	20,23	22	1,1576	254,7
4	1,0252	41,01	24	1,1735	281,6
6	1,0390	62,34	26	1,1896	309,3
8	1,0530	84,24	28	1,2059	337,7
10	1,0673	106,7	30	1,2225	366,8
12	1,0818	129,8	32	1,2394	396,6
14	1,0965	153,5	34	1,2566	427,2
16	1,1114	177,8	36	1,2742	458,7
18	1,1265	202,8			

Otrzymywanie

$$2KHC_4H_4O_6 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2KNaC_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$$

500 g kwaśnego winianu potasowego zalewamy litrem wody w parownicy porcelanowej, mieszamy i dodajemy powoli 380 g krystalicznego węglanu

sodowego. Należy przy tym zwrócić uwagę na to, aby zawartość parownicy nie wykipiała z powodu obfitego wydzielania się dwutlenku węgla. Roztwór ogrzewamy na łaźni wodnej, a następnie zobojętniamy go dodając w miarę potrzeby: albo winianu potasowego lub węglanu sodowego. Roztwór ten powinien reagować słabo alkalicznie na lakmus. Następnie zawartość parownicy sączymy i zagęszczamy na łaźni wodnej tak długo, aż w ochłodzonej próbce roztworu zaczną pojawiać się kryształy. Roztwór odstawiamy wtedy do krystalizacji, odsączamy kryształy i przemywamy je niewielką ilością wody ochłodzonej uprzednio lodem. Przesącze zagęszczamy do nowej krystalizacji. Z pozostałego ostatniego ługu pokrystalicznego wytrącamy kwasem solnym kwaśny winian potasowy, który odsączamy (regenerujemy go). Wydajność 650—700 g.

Sól tę można również otrzymać w identyczny sposób z 300 g kwasu d-winowego, 138 g bezwodnego węglanu potasowego i 286 g krystalicznego węglanu sodowego.

Analiza. 0,5 g winianu sodowo-potasowego rozpuszczamy w 100 ml wody i dodajemy, mieszając, 20 ml roztworu octanu wapniowego (2 g $CaCO_3$ rozpuszczamy w 12 ml lodowatego kwasu octowego i dopełniamy do objętości 100 ml wodą). Następnie dodajemy 30—50 ml 95%-owego alkoholu i odstawiamy na 12 godzin. Powstały osad odsączamy przez tygiel z płytką ze szkła porowatego, przemywamy ciepłym, 30%-owym etanolem i suszymy wytrącony $CaO_6H_4C_4$ w temp. 105°—110°. Z pomnożenia ciężaru osadu przez 1,114 otrzymujemy ciężar bezwodnego winianu sodowo-potasowego.

Winian sodowo-potasowy do analizy nie powinien zawierać więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 6 mg% KOH, 8 mg% kwasu winowego, 0,5 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 1 mg% PO_4, 0,5 mg% Fe, 4 mg% Ca, 2 mg% NH_4, 0,025 mg% As, 8 mg% metali ciężkich. Nie powinien on również dawać osadu po ogrzaniu z siarczanem miedziowym (po uprzednim zaalkalizowaniu wodorotlenkiem sodowym).

239. Cytrynian trójsodowy *(Natrium citricum tribasicum)*

$$2NaOOCCH_2 \cdot (COH)COONa \cdot CH_2COONa \cdot 11H_2O$$

[Cytrynian sodowy (*Natrium citricum*)]

$$M = 714{,}23$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,857, w temp. 150° traci wodę krystalizacyjną. Przy silniejszym ogrzaniu rozkłada się. Rozpuszcza się słabo w etanolu. W 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 91 g tej soli, w 100° — 250 g.

Otrzymywanie

$$2HOOCCH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2COOH + 3Na_2CO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2NaOOCCH_2 \cdot C(OH)(COONa) \cdot CH_2COONa + 3CO_2 + 3H_2O$$

210 g kwasu cytrynowego rozpuszczamy w 500 ml wody. Roztwór podgrzewamy w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej i dodajemy powoli,

mieszając, 430 g krystalicznego węglanu sodowego. Wytwarza się obficie dwutlenek węgla. Po rozpuszczeniu soli badamy odczyn roztworu, który powinien być lekko alkaliczny; w razie potrzeby alkalizujemy go dodając węglanu sodowego, bądź zmniejszamy alkaliczność kwasem cytrynowym. Otrzymany roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy na łaźni wodnej i wytrącamy cytrynian sodowy dodając 1250 ml alkoholu. Sól wytrąca się, jako żywica, która przy pocieraniu pałeczką szklaną przechodzi w kryształy. Kryształy odsączamy i przemywamy alkoholem. Cytrynian można również wykrystalizować z 30—60%-owego etanolu. Otrzymany cytrynian sodowy szybko suszymy na talerzu porowatym. Wydajność około 357 g.

Analiza (I). 1 g cytrynianu trójsodowego prażymy w tyglu porcelanowym. Otrzymany popiół rozpuszczamy w 50 ml wody i miareczkujemy 1n roztworem kwasu solnego wobec oranżu metylowego lub dwumetyloaminoazobenzenu. 1 ml 1n HCl odpowiada 238,08 mg krystalicznego cytrynianu trójsodowego.

(II). 0,1 g cytrynianu sodowego rozpuszczamy w 50 ml wody i dodajemy 11 ml 50%-owego kwasu siarkowego oraz 1—2 ml 50%-owego bromku potasowego. Roztwór ochładzamy do temp. 5° lodem i w tej temperaturze wkraplamy, mieszając, 5%-owy roztwór nadmanganianu potasowego aż do pojawienia się ciemnobrunatnego zabarwienia (aż wytrącony dwutlenek manganu nie będzie znikał nawet po 30 minutach). Osad ten następnie rozpuszczamy dodając 1 ml 50%-owego KBr. Roztwór odstawiamy na noc w lodówce i sączymy przez zważony lejek ze szkła porowatego, przemywamy wytrącony pięciobromoaceton dwa razy po 5 ml wodą ochłodzoną lodem i suszymy w próżni nad kwasem siarkowym w temp. 15—25° przez dwie godziny do stałej wagi. Z pomnożenia ciężaru osadu przez 0,4244 otrzymujemy ciężar kwasu cytrynowego (bezwodnego), a po pomnożeniu przez 1,5782 — ciężar krystalicznego cytrynianu sodowego.

Wodny roztwór cytrynianu sodowego powinien być alkaliczny na lakmus, a kwaśny na fenoloftaleinę. Siarkowodór nie powinien czernić go. Roztwór ten zakwaszony kwasem octowym nie powinien dawać krystalicznego osadu z octanem potasowym i alkoholem (kwas winowy).

240. Cyjanek sodowy *(Natrium cyanatum)* NaCN

$$M = 49{,}01$$

Własności. Tworzy bezbarwne, silnie trujące, higroskopijne kryształy. Topi się w temp. 563,7°. Wrze w temp. 1496°. Rozpuszcza się trudno w etanolu. Dobrze rozpuszcza się w wodzie. Z wrzącego wodnego alkoholu krystalizuje z dwoma cząsteczkami wody, z alkoholu zimnego — z jedną cząsteczką.

Otrzymywanie

$$2NaNH_2 + C \longrightarrow Na_2N_2C + 2H_2, \quad Na_2N_2C + C \longrightarrow 2NaCN$$

W tyglu niklowym lub żelaznym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 78 g amidku sodowego i 32 g czystego, suchego węgla drzewnego, po czym stapiamy ją w piecu muflowym, najpierw w temp. 300°, a następnie podnosimy stopniowo temperaturę do 600°. Stop ogrzewamy i mieszamy tak długo, aż

przestaną się wydzielać z niego bańki gazu, po czym podgrzewamy go silniej do temp. 700—800°; wówczas próbka stopu, zadana stężonym wodorotlenkiem sodowym, nie wydziela amoniaku. Stop wylewamy, po zakrzepnięciu proszkujemy. rozpuszczamy w gorącej wodzie, odsączamy od resztek węgla, odparowujemy do suchości, stapiamy i na koniec wylewamy do form żelaznych. Czysty cyjanek sodowy można otrzymać przez krystalizację z 70—95%-owego alkoholu.

Analiza. 0,25 cyjanku sodowego rozpuszczamy w 25 ml wody, dodajemy jodku potasowego i miareczkujemy do żółtawego zmętnienia 0,1n azotanem srebrowym. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 9,802 mg NaCN.

Cyjanek sodowy do analiz powinien odpowiadać normom stawianym dla cyjanku potasowego.

241. Nitroprusydek sodowy *(Natrium nitroprussicum)*

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$$

$$M = 297{,}91$$

Własności. Tworzy czerwone kryształy; gęstość 1,72. Rozpuszcza się w etanolu i w wodzie (w 100 g wody w temp. 16° rozpuszcza się 40 g tej soli).

Otrzymywanie

$$K_4Fe(CN)_6 + 6HNO_3 \longrightarrow H_2[Fe(CN)_5NO] + 4KNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$$

$$H_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2[Fe(CN)_5NO] + CO_2 + H_2O$$

200 g sproszkowanego żelazocyjanku potasowego mieszamy z 640 g 25%-owego kwasu azotowego, podgrzewając mieszaninę cały czas w temp. 40°. Reakcja jest zakończona, gdy próbka cieczy daje ze świeżo przyrządzonym roztworem siarczanu żelazawego zielone zabarwienie (nie powinna dawać niebieskiego osadu). Roztwór odstawiamy na 1—2 dni w temperaturze pokojowej i zobojętniamy go na lakmus (papierek lakmusowy) dodając 33%-owego roztworu węglanu sodowego i unikając przy tym zaalkalizowania roztworu, który powoduje rozkład związku. Obojętny roztwór szybko odparowujemy do objętości 340 ml, najlepiej w próżni i sączymy. Po ochłodzeniu dodajemy dwa litry spirytusu i odsączamy wytrącony azotan potasowy. Przesącz szybko zagęszczamy. Długie ogrzewanie alkoholowego roztworu nitroprusydku powoduje jego rozkład. Stężony roztwór odstawiamy na noc do lodówki, do krystalizacji, odsączamy wydzielone kryształy, suszymy je bibułą, a następnie na powietrzu. Przesącze po zagęszczeniu dają następne porcje nitroprusydku.

Nitroprusydek sodowy można w ten sam sposób otrzymać z 400 g żelazocyjanku potasowego, rozpuszczonego w 600 ml wody, po dodaniu 640 ml kwasu azotowego o $d = 1{,}24$.

Analiza. 0,2 g nitroprusydku sodowego rozpuszczamy w 10 ml wody, dodajemy 40 ml wody i miareczkujemy 0,1n azotanem srebrowym wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 14,895 mg krystalicznego nitroprusydku sodowego.

Nitroprusydek sodowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 10 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 20 mg% żelazicyjanku (z siarczanem żelazawo-amonowym powinien dawać brunatny, a nie szary lub zielonoszary męt) i 20 mg% żelazocyjanku (chlorek żelazowy nawet po 10 minutach nie powinien wywoływać zmian w barwie roztworu).

242. Fluorokrzemian sodowy *(Natrium fluorosilicicum)* Na_2SiF_6

$M = 188{,}05$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, gęstość 2,755. Rozpuszcza się trudno w wodzie (w 100 g wody w temp. 17° rozpuszcza się 0,652 g tej soli, w 100° — 2,46 g). Nie rozpuszcza się w alkoholu. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu.

Otrzymywanie (I)

$$2NaCl + H_2SiF_6 \longrightarrow Na_2SiF_6 + 2HCl$$

Do 25%-owego wodnego, uprzednio przesączonego roztworu chlorku sodowego dodajemy powoli, mieszając, stężonego wodnego roztworu kwasu fluorokrzemowodorowego tak długo, aż powstaje krystaliczny drobny osad. Roztwór z osadem odstawiamy następnie na noc do lodówki, po czym odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je niewielką ilością wody i suszymy na powietrzu. Do przesączu dodajemy nieco 25%-owego chlorku sodowego, aby sprawdzić, czy nie ma w nim nadmiaru kwasu fluorokrzemowodorowego i czy nie tworzy się osad. W razie wytworzenia się osadu odsączamy go i dołączamy do ogólnej ilości.

Otrzymywanie (II)

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiF_6 + H_2O + CO_2$$

Stężony roztwór kwasu fluorokrzemowodorowego chłodzimy lodem i stopniowo zobojętniamy 10%-owym czystym węglanem sodowym do $pH = 7{,}0$ (wobec papierka wskaźnikowego). Roztwór odstawiamy na noc do lodówki, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je wodą i suszymy w temp. 110°.

Analiza. 0,1 g fluorokrzemianu sodowego zadajemy 10 ml wody, ogrzewamy i dodajemy 10—25 ml 4n chlorku wapniowego. Roztwór gotujemy i po ochłodzeniu miareczkujemy 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec purpury bromokrezolowej. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 4,7012 mg Na_2SiF_6.

243. Krzemian sodowy *(Natrium silicicum)* Na_2SiO_3

$M = 122{,}05$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,4. Topi się w temp. 1088°. Nie rozpuszcza się w alkoholu. Rozpuszcza się w wodzie, z którą tworzy sól dziewięciowodną $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Sól ta w temp. 48° topi się we własnej wodzie krystalizacyjnej, a w temp. 100° traci 6 cząsteczek wody. Krzemian sodowy ulega hydrolizie w gorącej wodzie. Roztwór wodny krzemianu sodowego ma odczyn alkaliczny.

Szkło wodne jest dwukrzemianem sodowym $Na_2Si_4O_9$ o $M = 302{,}23$. Jest to szklista higroskopijna substancja, rozpuszczalna w wodzie i nierozpuszczalna w etanolu.

Gęstość roztworów szkieł wodnych w temp. 20° ($Na_2O \cdot 2{,}06SiO_2$)

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,007	10,07	20	1,200	240,0	38	1,423	540,7
2	1,016	20,32	22	1,223	269,1	40	1,450	580,0
4	1,035	41,40	24	1,247	299,3	45	1,520	684,0
6	1,054	63,24	26	1,271	330,5	50	1,594	797,0
8	1,073	85,84	28	1,296	362,9	55	1,673	920,2
10	1,093	109,30	30	1,321	396,3			
12	1,113	133,36	32	1,346	430,7			
14	1,134	158,76	34	1,371	466,1			
18	1,178	212,04	36	1,397	502,9			

Otrzymywanie (I)

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

W tyglu lub parownicy platynowej (w ostateczności w tyglu porcelanowym) umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 50 g bezwodnego węglanu sodowego i 28,3 g miałko zmielonego piasku kwarcowego, po czym topimy ją w piecu muflowym i ogrzewamy tak długo, aż wytworzy się jednolity, przejrzysty stop, w którym nie powstają bańki dwutlenku węgla. Stop ten wylewamy na płytę stalową lub do dużego moździerza porcelanowego i po zakrzepnięciu łamiemy go na kawałki i proszkujemy. Wydajność 68 g bezwodnego krzemianu sodowego. Sól tę należy przechowywać w dobrze zamkniętym słoiku, ponieważ w obecności pary wodnej i dwutlenku węgla rozkłada się.

Otrzymywanie (II)

W tyglu szamotowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 200 g piasku kwarcowego, 104 g bezwodnego węglanu sodowego i 12 g węgla drzewnego i stapiamy ją w piecu muflowym. Stapiać ją można również przez umieszczenie tygla w rozżarzonym koksie pieca koksowego z dmuchawką. W stapianej ma-

sie tworzą się bańki CO_2. Gdy CO_2 przestanie się wydzielać, wylewamy przezroczysty stop na płytę stalową. Po ochłodzeniu łamiemy go na kawałki, proszkujemy, dodajemy 200 ml wody i odstawiamy na kilka dni. Stop można szybciej rozpuścić przez umieszczenie go wraz z wodą w autoklawie i ogrzewanie w temp. 110—120°. Powstaje gęsty roztwór szkła wodnego, który sączymy przez gazę. Wydajność około 300 g.

Gęstość roztworów szkieł wodnych w temp. 20°

$Na_2O \cdot 2{,}4SiO_2$			$Na_2O \cdot 3{,}36SiO_2$		
%	Gęstość	g w l	%	Gęstość	g w l
1	1,007	10,07	1	1,006	10,06
2	1,016	20,32	2	1,014	20,28
4	1,034	41,36	4	1,030	41,20
6	1,052	63,12	6	1,047	62,82
8	1,071	85,68	8	1,065	85,20
10	1,090	109,00	10	1,083	108,3
12	1,110	133,2	12	1,101	132,1
14	1,130	158,2	14	1,120	156,8
16	1,151	184,2	16	1,139	182,2
28	1,285	359,8	18	1,159	208,6
30	1,309	362,7	20	1,179	235,8
32	1,334	426,9	22	1,200	264,0
34	1,360	462,4	24	1,222	293,3
36	1,387	499,3	26	1,244	323,4
38	1,415	537,7	28	1,267	354,8
40	1,445	578,0	30	1,290	387,0
			32	1,314	420,5
			34	1,339	455,3
			36	1,365	491,4
			38	1,393	529,3

Otrzymywanie (III)

Do mieszaniny 100 g szkła wodnego i 200 ml roztworu wodorotlenku sodowego o gęstości 1,26 dodajemy 200 ml alkoholu etylowego i mieszamy. Powstają dwie warstwy, przy czym dolna składa się z przesyconego roztworu $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, który po upływie pewnego czasu krzepnie w postaci kryształów. Kryształy te odsączamy i czyścimy przez rekrystalizację z mieszaniny 1000 ml wody, 100 ml wodorotlenku sodowego o gęstości 1,26 i 200 ml alkoholu. Szczepienie kryształów przyspiesza znacznie krystalizację.

Analiza. 1 g szkła wodnego zadajemy 40 ml 20%-owego kwasu solnego, mieszamy i odparowujemy na łaźni wodnej. Pozostałość zwilżamy stężonym kwasem solnym, odstawiamy na 10 minut i odparowujemy na łaźni do suchości. Pozostałość gotujemy ze 100 ml wody. Powstały osad krzemionki przemywamy przez dekantację gorącą wodą, sącząc przez sączek z bibuły bezpopiołowej lub przez tygiel kwarcowy z porowatą płytką. Przesącze odparowujemy na łaźni do suchości, pozostałość suszymy przez dwie godziny w temp. 110—120°, zalewamy ją kilku

mililitrami stężonego kwasu solnego, odstawiamy na 15 minut, dodajemy gorącej wody i odsączamy wydzieloną krzemionkę przez sączek lub tygiel użyty do poprzedniej filtracji, po czym przemywamy gorącą wodą. Otrzymany osad prażymy w piecu tyglowym w temp. 1000° do stałej wagi. Pozostałość SiO_2 ważymy i oznaczamy zawartość dwutlenku krzemu w próbce.

Szkło wodne farmakopealne powinno mieć gęstość 1,3—1,4. 5%-owy wodny roztwór tego szkła nie powinien pienić się i dawać dwutlenku węgla po zakwaszeniu kwasem solnym (węglan sodowy). Zakwaszony nie powinien czernieć od siarkowodoru (metale ciężkie). Po zmieszaniu z równą objętością alkoholu powinien tworzyć się ziarnisty osad, a nie kleiste masy. Ciecz znad osadu, po przesączeniu i dodaniu fenoloftaleiny, powinna zabarwiać się na różowo, odbarwiając się od kropli 1n HCl (NaOH). Roztwór szkła wodnego nie powinien ciemnieć od octanu ołowiawego i zabarwiać się na fioletowo od nitroprusydku sodowego (siarczki).

244. Potas *(Kalium)* K

$A = 39{,}10$

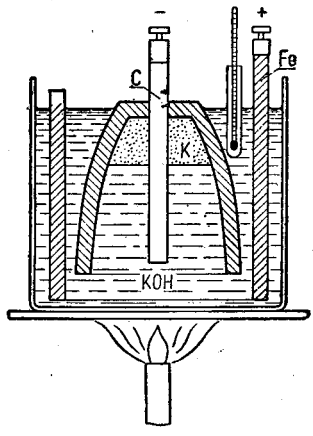
Własności. Jest to srebrzysty, miękki metal, o gęstości 0,86 (w temp. 20°). Topi się w temp. 62,3°. Wrze w temp. 760°. Na powietrzu utlenia się. Rozpuszcza się w rtęci i ciekłym amoniaku; z tym ostatnim tworzy połączenie o niebieskim zabarwieniu. Pod wpływem wody i alkoholu rozkłada się.

Otrzymywanie

$$2KOH \longrightarrow 2K + O_2 + H_2$$

Potas metaliczny otrzymuje się, podobnie jak sód, przez elektrolizę stopionego, bezwodnego wodorotlenku potasowego. W odróżnieniu od sodu stopiony potas zapala się na powietrzu; należy więc zbierać go w przegrodzie elektrolizera w atmosferze obojętnego gazu, na przykład wodoru lub azotu (w warunkach tych tworzy się jednak nieco wodorku potasowego).

Na małą skalę (rys. 210) otrzymuje się potas z bezwodnego wodorotlenku potasowego, stopionego uprzednio w tyglu porcelanowym w temp. 345—390°. W stopie tym umieszczamy anodę z kawałka rury żelaznej. Wewnątrz anody umieszczamy odwrócony dzwon z magnezytu, w środku którego umocowujemy katodę z pręta żelaznego. Wydzielany podczas elektrolizy potas gromadzi się w dzwonie i można go z niego usunąć po skończonej elektrolizie i po ochłodzeniu stopu. Elektrolizę prowadzimy przy takim samym napięciu i gęstości prądu na katodzie, co w przypadku elektrolizy wodorotlenku sodu. Zamiast tygla porcelanowego do elektrolizy można również używać miski żelaznej.



Rys. 210. Otrzymywanie potasu

Otrzymywanie potasu w laboratorium nie opłaca się i jest kłopotliwe. Potas przechowuje się pod naftą. Stapianie potasu prowadzi się również pod naftą lub ciekłą parafiną. Po stopieniu można go wyciskać przez płótno lniane dla oddzielenia od nietopiących się zanieczyszczeń.

Potas oczyszcza się od warstwy tlenków przez wytrząsanie w kolbce z suchym eterem, do którego dodano uprzednio kilka kropli absolutnego etanolu. Warstwa tlenku odpada wówczas szybko od czystego metalu. Można go również oczyścić przez ogrzanie do temp. 150—180° pod ciekłą parafiną. Ostrożne mieszanie stopionego potasu powoduje wtedy oddzielenie się warstwy tlenku od stopionego, czystego, srebrzystego potasu.

Rozdrobniony potas otrzymujemy przez ogrzewanie (do wrzenia) w kolbie 3—5 g czystego potasu z 500 ml bezwodnego, czystego toluenu. Kolbę zamykamy, korkujemy i silnie wytrząsamy, aby rozdrobnić potas. Dla szybszego rozdrobnienia dodaje się kilka perełek szklanych; dodatek małej ilości kwasu oleinowego ułatwia to rozdrobnienie. Rozdrobniony potas odstawiamy, a gdy osiądzie na dnie, zlewamy z niego toluen, który możemy zastąpić innymi rozpuszczalnikami, na przykład eterem, przemywając osad potasu tym rozpuszczalnikiem przez dekantację.

Amalgamat potasowy otrzymujemy przez ogrzewanie czystego potasu do temp. 80—90° w kolbie w atmosferze suchego wodoru i dodanie z kolei obliczonej ilości suchej rtęci. Reakcja między potasem i rtęcią przebiega gwałtownie, należy więc dodawać rtęć w małych porcjach. Otrzymany amalgamat po ochłodzeniu przenosimy do słoika i przechowujemy bądź w atmosferze suchego azotu, bądź pod bezwodnym, czystym toluenem. Amalgamaty (w temperaturze pokojowej) zawierające do 0,5% potasu są płynne, do 0,6% — półstałe, do 1—0,7% — stałe.

245. Wodorotlenek potasowy *(Kalium hydroxydatum)* KOH

[Potaż żrący]

$M = 56{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne, działające żrąco na tkanki zwierzęce kryształy; gęstość 2,044. Topi się w temp. 380°. Wrze w temp. 1320°. Rozpuszcza się w etanolu, metanolu i w wielu innych alkoholach. Nie rozpuszcza się w eterze i benzenie. Z wodą tworzy krystaliczne sole, jedno- i dwuwodną.

Rozpuszczalność wodorotlenku potasowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	50°	100°
$KOH \cdot 2H_2O$	97	103	112	126		
$KOH \cdot H_2O$					140	178

Gęstość wodnych roztworów wodorotlenku potasowego w temp. 15°

% KOH	Gęstość	% KOH	Gęstość	% KOH	Gęstość	% KOH	Gęstość
1	1,00834	14	1,12991	27	1,25918	40	1,39906
2	1,01752	15	1,13995	28	1,26954	41	1,41125
3	1,02671	16	1,14925	29	1,27997	42	1,42150
4	1,03594	17	1,15898	30	1,29046	43	1,43289
5	1,04517	18	1,16875	31	1,30102	44	1,44429
6	1,05443	19	1,17855	32	1,31166	45	1,45577
7	1,06371	20	1,18839	33	1,32236	46	1,46733
8	1,07302	21	1,19837	34	1,33313	47	1,47896
9	1,08240	22	1,20834	35	1,34396	48	1,49067
10	1,09183	23	1,21838	36	1,35485	49	1,50245
11	1,10127	24	1,22849	37	1,36586	50	1,51430
12	1,11076	25	1,23866	38	1,37686	51	1,52622
13	1,12031	26	1,24888	39	1,38793	52	1,53822

Otrzymywanie (I)

$$Ca(OH)_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KOH + CaCO_3$$

Potrzebne do reakcji mleko wapienne otrzymujemy przez zlasowanie 600 g wapna palonego w 13 000 ml wody.

Do mleka umieszczonego w naczyniu żelaznym dodajemy 1000 g węglanu potasowego i gotujemy tak długo, aż próbka przesączonej cieczy nie daje baniek CO_2 po zakwaszeniu jej kwasem solnym. Ciecz sączymy, a osad przemywamy niewielką ilością wody. Przesącz zagęszczamy w naczyniu żelaznym, odparowujemy wodę i topimy pozostały wodorotlenek potasowy, po czym wlewamy go do żelaznych foremek. 100 g tego wodorotlenku potasowego proszkujemy i rozpuszczamy, gotując, w 350 ml 95%-owego alkoholu. Otrzymany roztwór odstawiamy do wyklarowania, a następnie zlewamy płyn znad osadu, odparowujemy alkohol i topimy czysty wodorotlenek potasowy w srebrnym tyglu. Stopiony wodorotlenek wlewamy następnie do srebrnych foremek.

Otrzymywanie (II)

$$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow 2KOH + BaSO_4$$

Rozpuszczamy 100 g siarczanu potasowego w 1000 ml wody, gotujemy i dodajemy porcjami 186 g sproszkowanego, krystalicznego wodorotlenku barowego. Roztwór gotujemy tak długo, aż próbka przesączonego roztworu nie daje osadu z kwasem siarkowym. W miarę potrzeby strącamy nadmiar baru lub siarczanu ilościowo, dodając małe ilości siarczanu potasowego lub wodorotlenku barowego. Roztwór odstawiamy, aby na dnie naczynia osadził się cały siarczan barowy, zlewamy roztwór znad osadu, sączymy go i odparowujemy z niego wodę w parownicy srebrnej (niklowej lub żelaznej). Powstaje wodorotlenek potasowy, który topimy i wlewamy do form.

Otrzymywanie (III)

$$2KCl + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2 + Cl_2$$

Elektrolizujemy stężony roztwór chlorku potasowego, z użyciem katody rtęciowej, w sposób identyczny, jak roztwór chlorku sodowego przy otrzymywaniu wodorotlenku sodowego.

Alkoholowe roztwory wodorotlenku potasowego

I. 30 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego i 70 g bezwodnego metanolu gotujemy pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż wodorotlenek rozpuści się. Następnie pozostawiamy roztwór na dobę w zamkniętej kolbie, aby osadził się osad. Przezroczystą ciecz zlewamy znad osadu i sączymy przez gęsty sączek ze szkła porowatego.

II. 30 g sproszkowanego, lub granulowanego, wodorotlenku potasowego rozpuszczamy na gorąco w 20 ml wody i dopełniamy do objętości 1000 ml 96%-owym alkoholem, silnie przy tym mieszając. Roztwór odstawiamy w zamkniętej flaszce na tydzień, po czym zlewamy roztwór wodorotlenku znad osadu.

III. 35 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego mieszamy ze 100 ml absolutnego etanolu, wytrząsamy i odstawiamy w zamkniętym naczyniu na tydzień. Po upływie tego czasu zlewamy ciecz znad osadu, sączymy ją przez lejek z płytką ze szkła porowatego i dopełniamy do 1000 ml etanolem.

Analiza. 2 g wodorotlenku potasowego rozpuszczamy w 200 ml wody i miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 1n HCl odpowiada 56,104 mg KOH. Następnie roztwór miareczkujemy w dalszym ciągu 1n HCl wobec oranżu metylowego do barwy czerwonej. 1 ml 1n HCl odpowiada wtedy 69,095 mg K_2CO_3. Wodorotlenek potasowy do analizy powinien zawierać nie mniej niż 85% KOH i nie więcej niż 2% K_2CO_3; ponadto — nie więcej niż: 4 mg% Cl, 2 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 0,5 mg% ogólnego azotu, 5 mg% SiO_2, 0,5 mg% Fe, 2 mg% Al, 1 mg% Ca i 1 mg% metali ciężkich (Pb). Powinien on rozpuszczać się (bez osadu) w rozcieńczonym alkoholu (5 g KOH w 10 ml wody i 50 ml 90%-owego alkoholu).

Oczyszczony wodorotlenek potasowy może zawierać do 4% K_2CO_3 i nie mniej niż 80% KOH.

246. Wapno potasowane *(Kalium hydroxydatum cum Calce)*

1000 g wodorotlenku potasowego topimy w niklowej lub żelaznej misce i w temperaturze czerwonego żaru dodajemy porcjami 1000 g sproszkowanego wapna palonego, mieszając szpatelką niklową lub żelazną. Następnie płyn wylewamy na płytę żelazną i po ochłodzeniu proszkujemy.

247. Chlorek potasowy *(Kalium chloratum)* KCl

$M = 74{,}56$

Własności. Tworzy bezbarwne słono-gorzkie kryształy; współczynnik załamania światła 1,49; gęstość 1,984. Topi się w temp. 776°, sublimuje w temp. 1500°. Rozpuszcza się nieznacznie w spirytusie. Nie rozpuszcza się prawie w absolutnym etanolu.

Rozpuszczalność chlorku potasowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
KCl	27,6	31	33,4	34	37	40	42,6	45,5	48,3	51,1	54	56,7

Gęstość wodnych roztworów chlorku potasowego w temp. 20°/4°

% KCl	Gęstość	g w 1 l	% KCl	Gęstość	g w 1 l	% KCl	Gęstość	g w 1 l
1	1,0046	10,05	8	1,0500	84,0	16	1,1043	176,7
2	1,0110	20,22	10	1,0633	106,3	18	1,1185	201,3
4	1,0239	40,96	12	1,0768	129,2	20	1,1328	226,6
6	1,0369	62,21	14	1,0905	152,7	22	1,1474	252,4
						24	1,1623	279,0

Otrzymywanie (I)

$$K_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2KCl + CO_2 + H_2O$$

Do 220 g 25%-owego kwasu solnego dodajemy około 100 g węglanu potasowego do odczynu słabo kwaśnego. Roztwór podgrzewamy, aby usunąć dwutlenek węgla, dodajemy gorącej wody i powstały roztwór sączymy na gorąco, a następnie odparowujemy go do sucha i suszymy w temp. 120°. Otrzymany chlorek potasowy krystalizujemy z gorącej wody i suszymy w temp. 105°. Przesącze po zagęszczeniu dają nowe porcje tego związku. Wydajność ok. 100 g.

Otrzymywanie (II)

1000 g technicznego chlorku potasowego otrzymanego z sylwinu (KCl) lub karnalitu ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) rozcierany z 3000 ml wody i sączymy. Przesącz podgrzewamy do wrzenia i dodajemy mleka wapiennego, sporządzonego z 10 g wapna palonego, a następnie roztwór z 24 g chlorku barowego, tak aby przesącz nie dawał osadu z chlorkiem barowym. Roztwór odstawiamy do wytrącenia się osadu, po czym zlewamy znad niego przezroczysty roztwór i sączymy. W przesączu wytrącamy zanieczyszczenia roztworem węglanu potasowego, który przyrządzamy przez rozpuszczenie 30 g K_2CO_3 w niewielkiej ilości wody; roztwór ten sączymy. Otrzymany roztwór ogrzewamy do wrzenia i dodajemy stężonego kwasu solnego do odczynu słabo kwaśnego. Zagęszczamy go do objętości 1000 ml, odstawiamy w lodówce do krystalizacji, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je małą ilością

wody ochłodzonej lodem i suszymy w temp. 110°. Przesącze po zagęszczeniu dają dalsze porcje tej soli.

Analiza. Chlorek potasowy miareczkujemy 0,1n roztworem $AgNO_3$ wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 7,456 mg KCl.

Chlorek potasowy do analizy nie powinien zawierać więcej jak 10 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 3 mg% KOH, 2 mg% HCl, 3 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 3 mg% ClO_3, 1 mg% ogólnego azotu, 0,9 mg% metali ciężkich, 0,3 mg% Fe, 1 mg% Al, 1 mg% Ba, 1 mg% Ca, 0,5 mg% Mg, 20 mg% Na i 5 mg% Br.

248. Podchloryn potasowy *(Kalium hypochlorosum)* KOCl

$M = 90{,}56$

Własności. Znany jest tylko w roztworach wodnych. Roztwory te stopniowo rozkładają się w temperaturze niższej, szybko zaś — po zagotowaniu.

Otrzymywanie (I)

$$2KOH + Cl_2 \longrightarrow KOCl + KCl + H_2O$$

Roztwór 100 g wodorotlenku potasowego w 1000 ml wody chłodzimy silnie lodem z solą i nasycamy chlorem, w temp. nie przekraczającej 5—10°, do odczynu słabo alkalicznego. W roztworze kwaśnym podchloryn potasowy szybko ulega rozkładowi.

Otrzymywanie (II)

$$Ca(OCl)_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KOCl + CaCO_3$$

Rozcieramy 100 g wapna chlorowanego (30% Cl) z 2000 ml wody i do zawiesiny tej, ochłodzonej do temp. 5° lodem, dodajemy 70 g węglanu potasowego, rozpuszczonego w 1000 ml wody. Roztwór po wymieszaniu odstawiamy do osadzenia się węglanu wapniowego. Przejrzysty roztwór znad osadu zlewamy i sączymy.

Analiza. Analizę podchlorynu potasowego przeprowadzamy podobnie jak roztworów podchlorynu sodowego. Oznaczamy w nich KOCl, $KClO_3$, KCl i KOH.

249. Chloryn potasowy *(Kalium chlorosum)* $KClO_2$

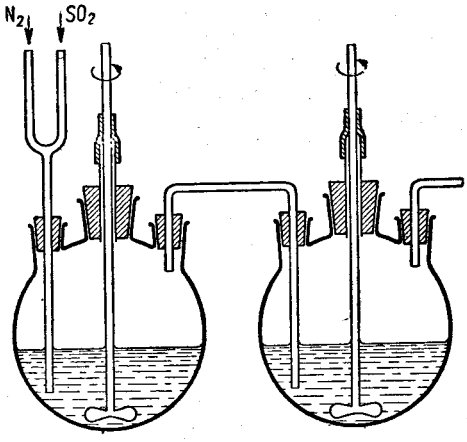
$M = 106{,}56$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie i etanolu. Roztwory wodne tej soli ulegają stopniowo rozkładowi; przy ogrzaniu następuje szybki rozkład.

Otrzymywanie

$$2ClO_2 + 2KOH + PbO \longrightarrow 2KClO_2 + PbO_2 + H_2O$$

W kolbie o trzech szyjkach (rys. 211), zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym, z umocowaną w korku rurką szklaną dochodzącą prawie do dna kolby, którą doprowadzamy dwutlenek siarki, oraz umocowaną w korku rurką do odprowadzania gazów, umieszczamy 210 ml 6n roztworu chloranu sodowego i 290 ml 14n kwasu siarkowego. Roztwór mieszamy i doprowadzamy do niego, w ciągu godziny, 6 l dwutlenku siarki zmieszane z 54 l powietrza. Z kolby wydzielają się gazy zawierające oprócz powietrza 24 g dwutlenku chloru i 1 g chloru (89%). Gazy przepuszczamy przez płuczki. Są to kolby o trzech szyjkach, w których mieszamy mechanicznie roztwór 50 g wodorotlenku potasowego w 1000 ml wody zmieszany z 145 g sproszkowanego tlenku ołowiawego. Podczas nasycania zawiesina ciemnieje z powodu wytworzenia się dwutlenku ołowiu. Gdy płyn w płuczkach nie reaguje silnie alkalicznie, odsączamy go od osadu, zagęszczamy w temp. 40—50° w próżni i wytrącamy krystaliczny chloryn potasowy alkoholem.



Rys. 211. Otrzymywaaie chlorynu potasowego

Analiza. Chloryn potasowy oznaczamy ilościowo, podobnie jak chloryn sodowy.

250. Chloran potasowy *(Kalium chloricum)* $KClO_3$

$M = 122{,}46$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 2,32. Topi się w temp. 368,4°. Rozkłada się w temp. 400°. W 100 g etanolu rozpuszcza się 0,83 g tej soli.

Rozpuszczalność chloranu potasowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
$KClO_3$	3,3	5	7,4	10,5	14	19,3	24,5	38,5	57

Gęstość wodnych roztworów chloranu potasowego w temp. 18°

% $KClO_3$	Gęstość	% $KClO_3$	Gęstość
1	1,0049	4	1,0245
2	1,0113	5	1,0312
3	1,0178	6	1,0380

Otrzymywanie (I)

$$6KOH + 3Cl_2 \longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Rozpuszczamy 500 g wodorotlenku potasowego w 1000 ml wody. Roztwór ten ogrzewamy i doprowadzamy do niego chlor tak długo, aż odczyn roztworu przestanie być alkaliczny. Nadmiar chloru z roztworu wygotowujemy. Otrzymany roztwór odstawiamy w temp. 10°C do krystalizacji. Wydzielone kryształy chloranu potasowego odsączamy i przemywamy je 400—500 ml wody ochłodzonej lodem. Przemywanie prowadzimy tak długo, aż przesącz nie mętnieje od azotanu srebrowego. Przesącze zagęszcza się i wykrystalizowuje z nich jeszcze 25—40 g chloranu potasowego. Otrzymany chloran potasowy krystalizujemy z podwójnej ilości wody. Wydajność 110—125 g.

Otrzymywanie (II)

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl \longrightarrow 2KClO_3 + CaCl_2$$

240 g wapna palonego gasimy 900 ml wody. Do otrzymanego mleka wapiennego dodajemy 105 g chlorku potasowego. Roztwór podgrzewamy do temp. 75° i nasycamy go w tej temperaturze chlorem tak długo, aż chlor znajduje się w nadmiarze i prawie cały osad wodorotlenku wapniowego rozpuści się. Roztwór gotujemy przez godzinę i następnie, gotując, nasycamy dwutlenkiem węgla przez 20 min. Otrzymany roztwór sączymy, a przesącz zagęszczamy i odstawiamy na noc do krystalizacji. Otrzymane kryształy odsączamy i krystalizujemy je z podwójnej ilości wody. Wydajność ok. 50%.

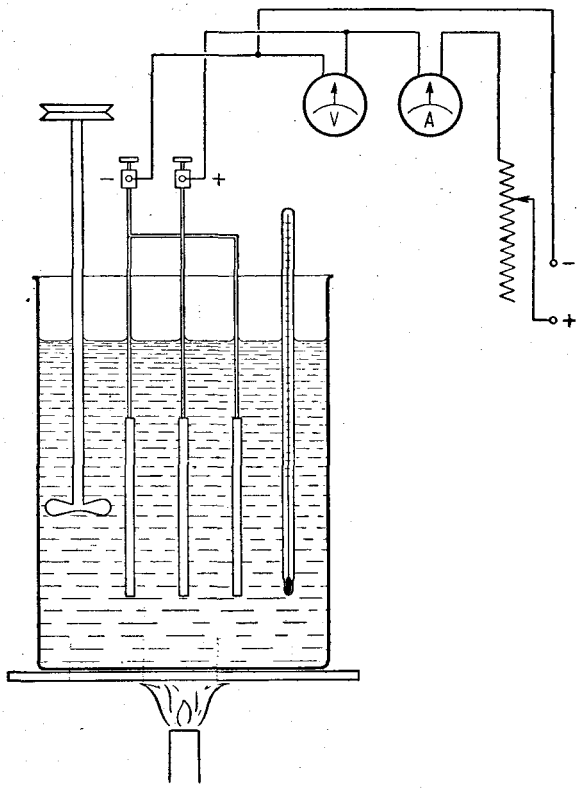
Otrzymywanie (III)

$$KCl + 3H_2O \longrightarrow KClO_3 + 3H_2$$

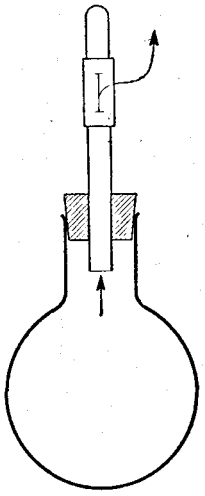
Elektrolizę wodnego roztworu chlorku potasowego do chloranu potasowego przeprowadzamy w słoju szklanym (rys. 212), w którym, za pomocą korka kauczukowego, umocowano w odległości 1 cm od siebie 3 elektrody platynowe. Wewnętrzna — anoda — jest cienką blachą platynową. Po obu jej stronach znajdują się 2 katody wykonane z grubego drutu platynowego, zgiętego w kształcie okien o tych samych wymiarach co anoda. Elektrody

łączymy z biegunami prądnicy prądu stałego, włączając w obwód amperomierz i woltomierz. W słoju umieszczony jest również termometr.

Słój napełniamy roztworem 1000 g chlorku potasowego i 10 g chromianu potasowego w 2500 ml wody, ogrzanej do temp. 70°. Podczas elektrolizy roztwór podgrzewamy tak, aby temperatura jego wynosiła 40—70°; gęstość prądu



Rys. 212. Otrzymywanie chloranu potasowego



Rys. 213. Kolba z wentylem Bunsena

powinna wynosić 20 amperów na dcm^2 anody. Następnie puszczamy w ruch umieszczone w słoju mieszadło i wkraplamy z biurety 10%-owy kwas solny tak, aby odczyn roztworu był zawsze kwaśny.

Na przemianę 0,465 g KCl w 0,763 g $KClO_3$ zużywa się teoretycznie 1 amperogodzina prądu elektrycznego, a na przemianę całej ilości chlorku potasowego potrzeba 2150 amperogodzin.

Po skończonej elektrolizie roztwór wylewamy z naczynia wraz z osadem, odstawiamy do krystalizacji, odsączamy wydzielony chloran potasowy, przemywamy go nieco zimną wodą i krystalizujemy z gorącej wody. Ślady chromianu można usunąć wytrącając go ilościowo chlorkiem barowym. Przesącze po zagęszczeniu dają nowe porcje chloranu.

Zamiast katod platynowych można używać tańszych katod z grafitu.

Analiza. 0,05 g chloranu potasowego rozpuszczamy w 10 ml wody, umieszczamy w kolbce zaopatrzonej w wentyl Bunsena (rys. 213) przepuszczający parę wodną, a nie przepuszczający powietrza. Do roztworu tego dodajemy 25 ml roztworu siarczanu żelazawego (5 g $FeSO_4$ krystalicznego, 90 ml wody i 10 ml H_2SO_4 $d = 1,84$) i gotujemy przez 10 min. Ochładzamy, dodajemy 10 ml roztworu siarczanu manganawego (10 g $MnSO_4$ kryst., 95 ml wody, 9 ml kwasu siarkowego $d = 1,84$) i miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. Równocześnie wykonujemy miareczkowanie roztworów 0,1n $KMnO_4$ bez chloranu potasowego. Z różnicy miareczkowań znajdujemy ilość ml $KMnO_4$ zużytą na chloran potasowy. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 2,0425 mg $KClO_3$.

Chloran potasowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 3 mg% SO_4, 0,5 mg% ogólnego azotu, 8 mg% BrO_3 (bromian wydziela jod w temperaturze pokojowej w roztworze 0,05n HCl po dodaniu KJ, który można miareczkować 0,1n tiosiarczanem sodowym; 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 2,1 mg BrO_3), 0,9 mg% Pb (metali ciężkich), 0,5 mg% Fe, 2 mg% Ca, 1 mg% Mg, 2 mg% Al, 25 mg% Na i 0,05 mg% As.

251. Nadchloran potasowy *(Kalium perchloricum)* $KClO_4$

$M = 138,56$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,52. Rozkłada się w temp. 400°. Nie rozpuszcza się w etanolu i eterze.

Rozpuszczalność nadchloranu potasowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$KClO_4$	0,75	1,05	1,8	2,6	4,4	6,5	9	11,8	14,8	18	21,8

Otrzymywanie (I)

$$2KClO_3 \longrightarrow KClO_4 + KCl + O_2$$

150 g chloranu potasowego podgrzewamy najpierw ostrożnie do stopienia w tyglu porcelanowym, a następnie ogrzewamy (najlepiej w elektrycznym piecu muflowym) w temp. ok. 370° tak, aby z chloranu wydzielały się tylko niewielkie ilości tlenu. Stop coraz bardziej gęstnieje i zwykle po 15—30 min staje się na pół stały. Otrzymany stop, jeszcze ciepły, przenosimy do naczynia ze 150 ml wody, a gdy rozpadnie się, rozcieramy go z wodą i sączymy. Kryształy przemywamy niewielką ilością zimnej wody i krystalizujemy z 450—525 ml wrzącej wody. Wydajność 75—80 g.

Otrzymywanie (II)

$$KClO_3 + H_2O \longrightarrow KClO_4 + H_2$$

Do elektrolizy chloranu potasowego, w wyniku której otrzymujemy nadchloran potasowy, używamy aparatu podanego przy syntezie nadchloranu

sodowego (rys. 203). Aparat składa się z 3 elektrod wykonanych z blachy platynowej, umieszczonych równolegle w odstępie 1,5 cm od siebie. Elektrody są umocowane w korku i otoczone wężownicą (ze szkła), przez którą przepływa woda, chłodząca roztwór podczas elektrolizy. Wewnętrzna anoda jest nieco mniejsza od zewnętrznych katod. Obok elektrod umocowany jest termometr, wskazujący temperaturę cieczy podczas elektrolizy.

Elektrody z wężownicą i termometrem wkładamy do zlewki szklanej, zawierającej 6,2%-owy roztwór chloranu potasowego, łączymy z biegunami prądu stałego, włączając przy tym amperomierz w obwód prądu, a woltomierz między elektrodami. Roztwór elektrolizujemy prądem o gęstości 0,19 A/dcm^2 czynnej powierzchni anod w temp. nie przekraczającej 20°. Napięcie regulujemy w zależności od oporu elektrolitu. Podczas elektrolizy na dno zlewki opada wytworzony nadchloran potasowy. 1 amperogodzina prądu wytwarza średnio 2,56 g $KClO_4$. Elektrolizę możemy również prowadzić w sposób ciągły, odsączając wydzielony nadchloran potasowy i dodając do przesączu odpowiednią ilość chloranu potasowego.

Wytrącony nadchloran potasowy odsączamy i przemywamy wodą. Zawiera on kilka procent chloranu potasowego, od którego łatwo uwalniamy go, zwilżając go lub zalewając stężonym kwasem solnym (unikając przy tym zbędnego nadmiaru). Chloran potasowy rozkłada się wówczas i przechodzi w łatwo rozpuszczalny w wodzie chlorek potasowy, dający się łatwo wymyć wodą z kryształów nadchloranu. Nadchloran oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. 1 g nadchloranu potasowego i 5 g azotynu sodowego mieszamy i proszkujemy, po czym topimy w tyglu niklowym, w możliwie niskiej temperaturze przez 1/2 godz. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w 500 ml wody. Z tej ilości bierzemy 100 ml roztworu (0,2 g $KClO_4$), zadajemy 20 ml 0,1n $AgNO_3$ i 20 ml HNO_3 (d = 1,150), a następnie ogrzewamy na łaźni wodnej tak długo, aż ulotnią się brunatne tlenki azotu. Dodajemy 4 ml nasyconego siarczanu żelazowo-amonowego i miareczkujemy 0,1n siarkocyjankiem amonowym. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 13,833 mg $KClO_4$.

Nadchloran potasowy do analiz nie powinien zawierać więcej niż: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,11 mg% KOH, 0,05 mg% $HClO_4$, 5 mg% Cl, 10 mg% Cl (Cl + ClO_3), 0,25 mg% SO_4, 0,5 mg% ogólnego azotu, 0,5 mg% Fe, 5 mg% Ca, 20 mg% Na i 0,5 mg% metali ciężkich (Pb).

252. Bromek potasowy *(Kalium bromatum)* KBr

M = 119,02

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; współczynnik załamania światła 1,559; gęstość 2,75. Topi się w temp. 730°. Wrze w temp. 1380°. Rozpuszcza się w glicerynie i nieznacznie w etanolu (0,5%) oraz eterze.

Rozpuszczalność bromku potasowego w wodzie

[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
KBr	53,5	59,5	65,2	70,6	75,5	80,2	85,5	90	95	99,2	104

Gęstość wodnych roztworów bromku potasowego w temp. 18°

% KBr	Gęstość	g w 1 l	% KBr	Gęstość	g w 1 l	% KBr	Gęstość	g w 1 l
1	1,0054	10,05	12	1,0903	130,8	24	1,1980	287,5
2	1,0127	20,25	14	1,1070	155,0	26	1,2178	316,6
4	1,0275	41,10	16	1,1242	179,9	28	1,2383	346,7
6	1,0426	62,56	18	1,1419	205,5	30	1,2593	377,8
8	1,0581	84,65	20	1,1601	232,0	35	1,3147	460,1
10	1,0740	107,4	22	1,1788	259,3	40	1,3746	549,8

Otrzymywanie (I)

$$6KOH + 3Br_2 \longrightarrow 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

$$KBrO_3 + 3C \longrightarrow KBr + 3CO$$

Rozpuszczamy w zlewce 120 g wodorotlenku potasowego w 2000 ml wody, mieszamy szybko otrzymany roztwór, podgrzewamy go do temp. 50—60° i z rozdzielacza, pod poziom cieczy, wkraplamy powoli ok. 200 g bromu. Brom szybko rozpuszcza się w cieczy, tracąc przy tym swoją brunatną barwę. Po reakcji roztwór odparowujemy do suchości. Pozostałość suszymy w temp. 150° w suszarce, a następnie proszkujemy i mieszamy z 20 g sproszkowanego, czystego węgla drzewnego. Otrzymany proszek prażymy małymi porcjami w dużym tyglu (porcelanowym, kwarcowym, niklowym lub nawet żelaznym) do czerwonego żaru. Węgiel spala się, a w tyglu pozostaje bezbarwny stop. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w gorącej wodzie, odsączamy, a następnie odparowujemy i odstawiamy do krystalizacji. Wytrącone kryształy odsączamy i przemywamy małą ilością zimnej wody, po czym suszymy je na powietrzu. Przesącze po zagęszczeniu dają jeszcze nieco tej soli. Wydajność ok. 240 g.

Otrzymywanie (II)

$$6KHCO_3 + 3Br_2 \longrightarrow 3KOBr + 3KBr + 6CO_2 + 3H_2O$$

$$3KOBr + 2NH_4OH \longrightarrow 3KBr + 5H_2O + N_2$$

Roztwór 100 g dwuwęglanu potasowego w 500 ml wody chłodzimy, mieszamy i stopniowo wkraplamy, pod poziom cieczy, 80 g bromu tak, aż prze-

stanie wydzielać się dwutlenek węgla. Do powstałego roztworu dodajemy powoli, mieszając, roztwór 30 g amoniaku ($d = 0{,}875$) i 300 ml wody; wydziela się przy tym azot. Powstały roztwór odparowujemy do suchości, pozostałość suszymy w suszarce, a następnie topimy ją w tyglu porcelanowym. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy we wrzącej wodzie, powstały roztwór chłodzimy i dodajemy do niego nieco bromu, aby był barwy jasnosłomkowej. Roztwór sączymy, odparowujemy i odstawiamy do krystalizacji. Wydzielone kryształy chłodzimy, odsączamy, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy. Resztę bromku potasowego otrzymujemy po zagęszczeniu przesączów.

Otrzymywanie (III)

$$3Fe + 4Br_2 \longrightarrow Fe_3Br_8$$

$$Fe_3Br_8 + 4K_2CO_3 + xH_2O \longrightarrow 8KBr + Fe_3O_4 \cdot xH_2O + 4CO_2$$

W zlewce szklanej mieszamy mechanicznie 250 g sproszkowanego żelaza lub opiłków żelaznych z 2000 ml wody i powoli wkraplamy z rozdzielacza 481 g bromu. Powstaje zielonkawy roztwór, który odsączamy od żelaza. Do przesączu dodajemy powoli, mieszając, 160 g bromu i podgrzewamy powstały brunatny płyn, aż przestaną się wydzielać pary bromu. Gotujemy i powoli dodajemy porcjami 560—580 g suchego, czystego węglanu potasowego do alkalicznej reakcji. Roztwór gotujemy i odsączamy od powstałego ciemnego osadu wodorotlenków żelaza. Osad przemywamy wrzącą wodą. Przesącz zobojętniamy kwasem bromowodorowym i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu roztworu odsączamy wydzielony bromek potasowy, przemywamy go niewielką ilością wody i suszymy w 100°. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy resztę tego związku. Bromek potasowy oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. 0,3 g bromku potasowego, osuszonego w temp. 105°, rozpuszczamy w 50 ml wody i miareczkujemy 0,1n azotanem srebrowym wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 11,901 mg KBr.

Bromek potasowy do analizy może zawierać najwyżej 0,5% wilgoci, 20 mg% sodu, 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% SO_4, 3 mg% PO_4, 1 mg% ogólnego azotu, 0,9 mg% metali ciężkich, 0,5 mg% Fe, 1 mg% Al, 2 mg% Ba, 1 mg% Ca i 1 mg% Mg.

Powinien on zawierać nie więcej niż 0,1% Cl. 0,05 g bromku potasowego rozpuszczamy w 1 ml wody i dodajemy do roztworu 0,35 g $KMnO_4$ w 50 ml wody i 2,5 g siarczanu manganawego w 20 ml wody. Roztwór zakwaszamy 30 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i zagęszczamy do objętości 40 ml. Jeśli roztwór wykazuje jeszcze woń bromu, dodajemy do niego 60 ml wody i ponownie zagęszczamy do 40 ml. Po ochłodzeniu dopełniamy roztwór wodą do 50 ml, odbarwiamy go niewielką ilością kwasu szczawiowego i oznaczamy w nim chlorki turbidymetrycznie, dodając azotanu srebrowego. Bromek potasowy nie powinien zawierać więcej jak 1 mg% BrO_3 (fiołkowe zabarwienie z KJ i skrobią po zakwaszeniu) i jodków (fiołkowe zabarwienie z $FeCl_3$ i skrobią).

253. Bromian potasowy *(Kalium bromicum)* $KBrO_3$

$M = 167{,}02$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,27. Topi się w temp. 370° (z rozkładem). Nie rozpuszcza się w acetonie; nieznacznie rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność bromianu potasowego w wodzie
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
$KBrO_3$	3,1	4,8	6,9	9,5	13,2	17,5	22,7	34	50

Gęstość wodnych roztworów bromianu potasowego w temp. 20°: 1% $KBrO_3$ — 1,0056, 2% — 1,0131, 3% — 1,0206, 4% — 1,0282, 5% — 1,0359.

Otrzymywanie (I)

$$6KOH + 3Br_2 \longrightarrow KBrO_3 + 5KBr + 3H_2O$$

310 g wodorotlenku potasowego rozpuszczamy w 310 ml wody. Roztwór mieszamy mechanicznie w zlewce, chłodząc ją przy tym wodą, po czym wkraplamy powoli z rozdzielacza 400 g bromu. Gdy roztwór zabarwi się na żółto, zaczyna wytrącać się z roztworu bromian potasowy. Roztwór następnie chłodzimy lodem i odsączamy wydzielone kryształy, które oczyszczamy przez krystalizację z 650 ml wrzącej wody. Otrzymany bromian potasowy (125 g) suszymy w temp. 100°. Ługi pokrystaliczne zawierają dużo bromku potasowego obok niewielkich ilości bromianu. Ługi te odparowujemy i pozostałość stapiamy z węglem drzewnym w celu otrzymania bromku potasowego.

Otrzymywanie (II)

$$KClO_3 + KBr \longrightarrow KBrO_3 + KCl$$

W tyglu porcelanowym topimy, w możliwie niskiej temperaturze, 122 g chloranu potasowego. Stop mieszamy i dodajemy porcjami 119 g sproszkowanego bromku potasowego. Mieszaninę mieszamy i ogrzewamy tak długo, aż zgęstnieje i zaczną się w niej tworzyć bańki, po czym wlewamy ją na płytę, ochładzamy, proszkujemy i ekstrahujemy niewielką ilością wody. Odsączamy osad bromianu potasowego, który oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Otrzymywanie (III)

$$KBr + 3H_2O \longrightarrow KBrO_3 + 3H_2$$

Bromian potasowy można otrzymać drogą utleniania elektrolitycznego, podobnie jak chloran potasowy, używając do elektrolizy tego samego apa-

ratu. Elektrolizujemy roztwór 250 g bromku potasowego, 2 g chromianu potasowego w 1000 ml wody w temp. 35—45°, używając elektrod z blachy platynowej. Gęstość prądu na anodzie i katodzie wynosi 10—20 amperów na dcm^2. Podczas elektrolizy wytrąca się trudno rozpuszczalny bromian potasowy, który odsączamy i krystalizujemy z wody, dodając do przesączu, używanego do dalszej elektrolizy, odpowiednie ilości bromku potasowego. Bromian potasowy oczyszczamy przez krystalizację. Ślady chromianu można z niego usunąć wytrącając go ilościowo chlorkiem barowym.

Analiza. 0,125 g bromianu potasowego rozpuszczamy w 20 ml wody i dodajemy 3 g jodku potasowego oraz 5 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$). Wydzielony jod miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 2,7835 mg $KBrO_3$.

Bromian potasowy do analiz powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 3 mg% KOH, 8 mg% $HBrO_3$, 20 mg% Br (zabarwienie z czerwienią fenolową i chloraminą), 1 mg% azotu ogólnego, 5 mg% SO_4, 0,5 mg% Fe, 25 mg% Na i 0,9 mg% Pb (metali ciężkich).

254. Jodek potasowy *(Kalium jodatum)* KJ

$M = 166{,}02$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o współczynniku załamania światła 1,677 i gęstości 3,13. Topi się w temp. 773°. Wrze w temp. 1330°. Kryształy te rozpuszczają się w etanolu (14,3%), ciekłym amoniaku i nieznacznie — w eterze.

Rozpuszczalność jodku potasowego w wodzie
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
KJ	127,5	136	144	152	160	168	176	184	192	200	208

Gęstość wodnych roztworów jodku potasowego w 20°/4°

% KJ	Gęstość	g w 1 l	% KJ	Gęstość	g w 1 l	% KJ	Gęstość	g w 1 l
1	1,0055	10,06	14	1,1104	155,5	28	1,2487	349,6
2	1,0130	20,26	16	1,1284	180,5	30	1,2712	381,4
4	1,0281	41,12	18	1,1469	206,4	35	1,3308	465,8
6	1,0437	62,62	20	1,1660	233,2	40	1,3959	558,4
8	1,0597	84,78	22	1,1857	260,9	45	1,4672	660,2
10	1,0761	107,6	24	1,2060	289,4	50	1,5458	772,9
12	1,0930	131,2	26	1,2270	319,0	55	1,6327	898,0

Otrzymywanie (I)

$$3Fe + 3J_2 \longrightarrow 3FeJ_2;\ 3FeJ_2 + J_2 \longrightarrow Fe_3J_8;$$

$$Fe_3J_8 + 8KHCO_3 + xH_2O \longrightarrow 8KJ + 8CO_2 + Fe_3O_4 \cdot (x + 4)H_2O$$

W zlewce, zaopatrzonej w mieszadło o napędzie elektrycznym, umieszczamy 200 g żelaznych opiłków lub żelaza sproszkowanego i 2000 ml wody. Do mieszanej zawiesiny dodajemy małymi porcjami 600 g jodu. Jod rozpuszcza się i powstaje zielonawy roztwór. Ciecz tę odsączamy od żelaza. Do przesączu dodajemy porcjami, mieszając, 200 g sproszkowanego jodu. Jod rozpuszcza się i powstaje brunatny roztwór. Roztwór ten dodajemy powoli porcjami do wrzącego roztworu 640 g dwuwęglanu potasowego w 2400 ml wody. Powstaje ciemny osad. Po dodaniu płynu roztwór powinien być alkaliczny; jeśli nie jest alkaliczny, należy dodać do niego nieco więcej dwuwęglanu do alkalicznej reakcji. Roztwór gotujemy, aż osad zbije się w grudki łatwe do sączenia. Gorący roztwór sączymy, a osad przemywamy gorącą wodą lub wygotowujemy wodą i sączymy. Przesącz powinien być przejrzysty. Jeśli jest nieco mętny, gotujemy go z niewielką ilością węgla aktywowanego i sączymy. Przesącz zakwaszamy następnie słabo kwasem jodowodorowym i zagęszczamy do utworzenia się skorupy krystalicznej na powierzchni płynu. Płyn odstawiamy do krystalizacji na parę dni, odsączamy kryształy i suszymy je w temp. 105°. Przesącz odparowujemy do sucha, a pozostałość krystalizujemy z rozcieńczonego alkoholu. Wydajność 1000 g czystej soli i pewna ilość soli mniej czystej. Zamiast dwuwęglanu potasowego do otrzymywania jodku potasowego można używać tańszego węglanu potasowego.

Otrzymywanie (II)

$$3J_2 + 6KOH \longrightarrow 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$$

$$KJO_3 + 3C \longrightarrow KJ + 3CO$$

Do 1000 g 15%-owego roztworu wodorotlenku potasowego ogrzanego do temp. 60—70° dodajemy, mieszając, małymi porcjami 350 g sproszkowanego jodu. Powstaje żółty roztwór, który odparowujemy do sucha. Pozostałość suszymy, proszkujemy i mieszamy z 1/7 jej wagi sproszkowanego węgla drzewnego. Mieszaninę stapiamy małymi porcjami w tyglu kwarcowym lub porcelanowym, aż próbka stopu rozpuszczona w wodzie nie wydziela jodu, gdy zakwasimy ją kwasem solnym. Stop wylewamy na płytę, po ochłodzeniu proszkujemy go, rozpuszczamy w gorącej wodzie, z lekka zakwaszamy kwasem jodowodorowym, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji jodku potasowego. Kryształy odsączamy, a przesącz zagęszczamy do nowej krystalizacji.

Redukcję jodanu potasowego w mieszaninie jodku i jodanu można też przeprowadzić w roztworze wodnym. Zagęszczony roztwór zawierający jodan

gotujemy i dodajemy kwasu mrówkowego, aż próbka cieczy po zakwaszeniu kwasem solnym nie wydziela jodu. Płyn odparowujemy do sucha i oczyszczamy pozostałość (jodek potasowy) przez krystalizację z wody lub wodnego alkoholu.

Analiza. 0,5 g jodku potasowego rozpuszczamy w 25 ml wody, dodajemy 35 ml 0,1n azotanu srebrowego, 2 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i 10 ml toluenu. Roztwór wytrząsamy, aby zbić osad jodku srebra, dodajemy 5 ml nasyconego roztworu siarczanu żelazowo-amonowego i miareczkujemy nadmiar $AgNO_3$ 0,1n siarkocyjankiem amonowym. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ związanego z jodem odpowiada 16,602 mg KJ.

Jodek potasowy do analizy może zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,1% wody, 10 mg% Cl, 1 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 0,25 mg% JO_3, 2,5 mg% S_2O_3, 2 mg% ogólnego azotu, 30 mg% K_2CO_3, 0,3 mg% Fe, 2 mg% Al, 1 mg% Ba, 1 mg% Ca, 1 mg% Mg, 0,5 mg% CN, 30 mg% Na i 0,9 mg% metali ciężkich (Pb).

255. Jodan potasowy *(Kalium jodicum)* KJO_3

$M = 214{,}02$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 3,89. Topi się w temp. 560°. Rozkłada się nieco powyżej 100°. Nie rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność jodanu potasowego w wodzie
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
KJO_3	4,73	8,13	11,73	12,8	18,5	24,8	32,2

Gęstość wodnych roztworów jodanu potasowego w temp. 18°

% KJO_3	1	2	3	4	5	6
Gęstość	1,0071	1,0157	1,0245	1,0333	1,0424	1,0515

Otrzymywanie (I)

$$2KClO_3 + J_2 \longrightarrow 2KJO_3 + Cl_2$$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, prostą nie kulkową, umieszczamy 60 g chloranu potasowego i 120 ml wody, po czym dodajemy 65—70 g sproszkowanego jodu. Przez chłodnicę zwrotną dodajemy 4 ml stężonego kwasu azotowego ($d = 1{,}4$) i zakrywamy ujście chłodnicy odwróconą małą zlewką. Roztwór podgrzewamy. W pewnym momencie zachodzi silna reakcja. Jod rozpuszcza się w roztworze, częściowo jednak sublimuje do chłodnicy, skąd zrzucamy go z powrotem do kolbki za pomocą pręta szklanego. Płyn

gotujemy, aż stanie się zupełnie bezbarwny. Po ochłodzeniu krystalizuje jodan potasowy, który odsączamy i przemywamy nieco zimną wodą oraz suszymy na powietrzu, w eksykatorze lub w temp. 105°. Po zagęszczeniu przesączu otrzymujemy jeszcze niewielką ilość tej soli.

Otrzymywanie (II)

$$K_2CO_3 + 2HJO_3 \longrightarrow 2KJO_3 + CO_2 + H_2O$$

176 g kwasu jodowego rozpuszczamy na gorąco w 300 ml wody oraz zobojętniamy go ok. 69 g suchego węglanu potasowego. Roztwór gotujemy, aż przestanie się wydzielać dwutlenek węgla. Po ochłodzeniu krystalizuje jodan potasowy, który odsączamy i oczyszczamy przez krystalizację z wody. Resztę soli otrzymujemy przez zagęszczenie przesączów.

Otrzymywanie (III)

$$KJ + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow KJO_3 + 2KOH + 2MnO_2$$

Do roztworu 100 g nadmanganianu potasowego w 2000 ml wody dodajemy 50 g jodku potasowego rozpuszczonego w 50 ml wody. Roztwór ogrzewamy 1/2 godz na łaźni wodnej, odbarwiamy go dodając nieco alkoholu i odsączamy na gorąco, przemywając osad wrzącą wodą. Bezbarwny przesącz zakwaszamy kwasem octowym i zagęszczamy do objętości 120 ml. Po ochłodzeniu sączymy wydzielony jodan potasowy, przemywamy go nieco zimną wodą i alkoholem, po czym krystalizujemy z gorącej wody. Krystaliczna sól zawiera 1/2 cząsteczki wody, którą traci po wysuszeniu w temp. 105° w suszarce. Wydajność 56—60 g.

Analiza. 0,15 g jodanu potasowego suszonego nad kwasem siarkowym rozpuszczamy w 20 ml wody, dodajemy 3 g jodku potasowego, 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$) i wody do objętości 100 ml, po czym miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 3,5667 mg KJO_3.

Jodan potasowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 3 mg% KOH, 10 mg% HJO_3, 20 mg% Cl (Cl + Br), 2,5 mg% J, 5 mg% SO_4, 6 mg% ClO_3, 2,5 mg% azotu ogólnego, 1 mg% Fe, 25 mg% Na, 1 mg% metali ciężkich (Pb) i 50 mg% wody.

256. Dwujodan potasowy *(Kalium bijodicum)* $KH(JO_3)_2$

$M = 389{,}95$

Własności. Tworzy bezbarwne, kwaśne kryształy, trudno rozpuszczalne w wodzie (w 100 g wody w temp. 15° rozpuszcza się 1,33 g tej soli).

Otrzymywanie

$$KJO_3 + HJO_3 \longrightarrow KH(JO_3)_2$$

21,4 g jodanu potasowego rozpuszczamy na gorąco w 100 ml wody i dodajemy 17,6 g kwasu jodowego. Po rozpuszczeniu się kwasu jodowego płyn zo-

stawiamy na noc w lodówce do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączamy, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Sól tę można oczyścić przez krystalizację.

Analiza. 0,1 g dwujodanu potasowego rozpuszczamy w 10 ml wody i miareczkujemy 0,1n wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 38,995 mg $KH(JO_3)_2$.

257. Metanadjodan potasowy *(Kalium metaperjodicum)* KJO_4

$M = 230{,}02$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 3,618. Topi się w temp. 582°; w temp. 300° traci tlen. Rozpuszcza się w wodzie gorącej; trudno rozpuszcza się w wodzie zimnej (w 100 g wody w temp. 13° rozpuszcza się 0,66 g tej soli).

Otrzymywanie

$$HJO_4 + KOH \longrightarrow KJO_4 + H_2O$$

228 g krystalicznego dwuwodnego kwasu nadjodowego rozpuszczamy w 1 l wody wygotowanej (pozbawionej tlenu). Roztwór ten zobojętniamy 56 g wodorotlenku potasowego w 1 l wygotowanej wody. Otrzymany roztwór zagęszczamy w próżni do objętości 250 ml, ochładzamy i sączymy wydzielony metanadjodan potasowy przez lejek ze szkła porowatego (G3), przemywany niewielką ilością zimnej wody, i suszymy w temp. 100—110°. Wydajność 80%.

Analiza. Sól tę oznaczamy ilościowo podobnie jak nadjodan sodowy.

258. Fluorek potasowy *(Kalium fluoratum)* KF

$M = 58{,}10$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 2,48. Topi się w temp. 830°. Wrze w temp. 1500°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w ciekłym amoniaku i fluorowodorze. W 100 g wody w temp. 18° rozpuszcza się 92,3 g tej soli. Z roztworów wodnych krystalizuje sól dwuwodna $KF \cdot 2H_2O$; są to bezbarwne, higroskopijne kryształy o gęstości 2,454, topiące się we własnej wodzie krystalizacyjnej w temp. 41° i tracące ją po silniejszym ogrzaniu. W 100 g wody w temp. 18° rozpuszcza się 349 g tej soli.

Otrzymywanie

$$2HF + K_2CO_3 \longrightarrow 2KF + CO_2 + H_2O$$

W parownicy platynowej lub z masy plastycznej, odpornej na działanie

kwasu fluorowodorowego, umieszczamy 200 g 40%-owego kwasu fluorowodorowego i zobojętniamy 277 g suchego węglanu potasowego — dodając go małymi porcjami. Roztwór ogrzewamy, odparowujemy do sucha i bądź prażymy w naczyniu platynowym, bądź krystalizujemy z wody w temp. 40°. Powstaje sól bezwodna, którą suszymy w temp. 120°. Do otrzymywania technicznego fluorku potasowego należy używać naczyń ołowianych lub ołowiowanych.

Analiza. Fluorek potasowy oznaczamy podobnie jak fluorek sodowy.

259. Wodorofluorek potasowy *(Kalium hydrofluoratum)* KHF_2

$M = 78{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozkłada się przy ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się bardzo dobrze w gorącej wodzie (w temp. 21° w 100 g wody rozpuszcza się 41 g tej soli).

Otrzymywanie

$$HF + KF \longrightarrow KHF_2$$

W parownicy platynowej umieszczamy 100 g 40%-owego kwasu fluorowodorowego i dodajemy do niego 69 g suchego, czystego węglanu potasowego (lub 116 g bezwodnego fluorku potasowego). Roztwór odparowujemy w temp. ok. 85° w strumieniu ciepłego powietrza tak, aż pozostanie krystaliczna masa, którą suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

260. Wodorosiarczek potasowy *(Kalium hydrosulfuratum)* KSH

$M = 72{,}17$

Własności. Tworzy żółte, higroskopijne kryształy; gęstość 2,0. Topi się w temp. 455°. Rozpuszcza się w wodzie (z rozkładem) oraz w etanolu i metanolu.

Otrzymywanie

$$KOH + H_2S \longrightarrow KSH + H_2O$$

Nasycony roztwór wodorotlenku potasowego w bezwodnym metanolu nasycamy suchym siarkowodorem tak, aż gaz ten jest w nadmiarze. Z roztworu tego wytrącamy wodorosiarczek potasowy, dodając ostrożnie suchego eteru i silnie oziębiając roztwór lodem z solą. Otrzymane kryształy odsączamy i przemywamy eterem, po czym suszymy w próżni. Do syntez chemicznych

używany jest zwykle metanolowy roztwór tego związku chemicznego; nie wyosobniamy go więc w postaci krystalicznej.

Analiza. Wodorosiarczek potasowy oznaczamy identycznie jak wodorosiarczek sodowy.

261. Siarczek potasowy *(Kalium sulfuratum)* K_2S

$M = 110{,}26$

Własności. Tworzy żółtawą, higroskopijną masę o gęstości 1,805. Topi się w temp. 471°. Rozpuszcza się w wodzie, etanolu i metanolu; nie rozpuszcza się w eterze. Z wodą tworzy sól pięciowodną o wzorze $K_2S \cdot 5H_2O$; są to bezbarwne kryształy, topiące się w wodzie krystalizacyjnej w temp. 60° i tracące 3 cząsteczki wody w temp. 150.

Otrzymywanie

$$H_2S + 2KOH \longrightarrow K_2S + 2H_2O$$

Roztwory wodne tej soli otrzymujemy przez nasycenie siarkowodorem wodnego roztworu wodorotlenku potasowego i zmieszanie z równą objętością tegoż roztworu wodorotlenku.

Gęstość wodnych roztworów siarczku potasowego w temp. 18°

% K_2S	Gęstość	% K_2S	Gęstość	% K_2S	Gęstość
1	1,009	10	1,083	20	1,173
2	1,017	12	1,100	24	1,211
4	1,033	14	1,118	28	1,250
6	1,049	16	1,136	35	1,320
8	1,066	18	1,115	40	1,372
				45	1,432

Wodny roztwór wodorotlenku potasowego nasycony siarkowodorem zawiera wodorosiarczek potasowy.

Gęstość wodnych roztworów wodorosiarczku potasowego w temp. 18°

% KSH	Gęstość	% KSH	Gęstość	% KSH	Gęstość
1	1,0045	12	1,0704	28	1,1701
2	1,0105	14	1,0826	35	1,2152
4	1,0224	16	1,0649	40	1,2479
6	1,0343	18	1,1072	45	1,2810
8	1,0463	20	1,1196	50	1,3144
10	1,0583	24	1,1447		

Roztwory siarczku potasowego, zagęszczone w próżni, krystalizują w lodówce (w zamkniętym naczyniu) i dają krystaliczny siarczek potasowy, który prażony daje siarczek bezwodny.

Siarczek potasowy można też otrzymać z metanolowego nasyconego roztworu wodorotlenku potasowego. Połowę tego roztworu nasycamy siarkowodorem i mieszamy z pozostałą połową. Roztwór taki używany jest do syntez chemicznych. Odparowany w próżni pozostawia siarczek potasowy. Z roztworu tego można też wytrącić siarczek potasowy przez silne chłodzenie lodem z solą i dodawanie suchego eteru.

262. Wątroba siarczana *(Hepar sulfuris)*

Mieszanina wielosiarczków potasowych (głównie K_2S_3) z tiosiarczanem potasowym. Zielonkawa masa rozpuszczalna w wodzie.

Otrzymywanie

W żelaznym tyglu umieszczamy 100 g suchego węglanu potasowego z 50 g sproszkowanej siarki. Tygiel napełniamy tą mieszaniną do połowy, zakrywamy pokrywką i powoli ogrzewamy tak długo, aż stop przestanie się pienić, a próbka będzie rozpuszczała się w wodzie bez osadu. Następnie stop wylewamy na żelazną płytę i po ochłodzeniu kruszymy go na kawałki. Wydajność 100—110 g.

263. Metadwusiarczyn potasowy *(Kalium metabisulfurosum)*

$K_2S_2O_5$

[Pirosiarczyn potasowy (*Kalium pyrosulfurosum*)]

$M = 222{,}32$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozkłada się po ogrzaniu Rozpuszcza się w wodzie (1 cz w 2 cz. wody); nie rozpuszcza się prawie w etanolu; nie rozpuszcza się w eterze.

Otrzymywanie

$$K_2CO_3 + 2SO_2 \longrightarrow K_2S_2O_5 + CO_2$$

1500 g suchego węglanu potasowego rozpuszczamy w 1500 ml wody, roztwór sączymy, podgrzewamy i na gorąco nasycamy powoli dwutlenkiem siarki, tak aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla i roztwór ma silną woń dwutlenku siarki. Roztwór następnie ochładzamy w lodzie. Wytrąca się krystaliczny pirosiarczyn potasowy, który odsączamy, wyciskamy i suszymy w eksykato-

rze. Przesącze po zagęszczeniu w próżni dają nowe porcje tego związku. Wydajność 1800—2000 g.

Analiza. 0,2 g pirosiarczynu potasowego wrzucamy do kolbki ze szklanym korkiem, w której znajduje się 50 ml 0,1n roztworu jodu i 50 ml wody. Kolbkę zamykamy korkiem, zawartość jej wstrząsamy, dodajemy 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$) i po rozpuszczeniu się próbki miareczkujemy nadmiar jodu 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n roztworu jodu odpowiada 5,5577 mg $K_2S_2O_5$. Pirosiarczyn potasowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 0,5 mg% Fe, 0,05 mg% As i 2 mg% metali ciężkich (Pb).

264. Dwusiarczan potasowy *(Kalium bisulfuricum)* $KHSO_4$

[Wodorosiarczan potasowy (*Kalium hydrosulfuricum*)]

$M = 136{,}17$

Własności. Tworzy bezbarwne, kwaśne, higroskopijne kryształy; gęstość 2,24—2,61. Topi się w temp. 210°. Przy silnym ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu i acetonie. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 36,3 g tej soli, w 20° — 51,4 g, w 40° — 67,3 g i w 100° — 121,6 g.

Gęstość wodnych roztworów dwusiarczanu potasowego w temp. 18°

% $KHSO_4$	Gęstość	% $KHSO_4$	Gęstość	% $KHSO_4$	Gęstość
1	1,0067	10	1,0720	20	1,1510
2	1,0142	12	1,0865	22	1,1670
4	1,0285	14	1,1020	24	1,1840
6	1,0425	16	1,1175	26	1,2018
8	1,0568	18	1,1335	27	1,2110

Otrzymywanie (I)

$$KCl + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HCl$$

W parownicy porcelanowej (lub kwarcowej) umieszczamy 56 g czystego, stężonego kwasu siarkowego, po czym dodajemy, mieszając, 40 g czystego sproszkowanego chlorku potasowego. Mieszaninę ogrzewamy (280°) tak długo, aż przestanie wydzielać się chlorowodór i para wodna. Po ochłodzeniu masa zastyga w kryształy. Wydajność 70 g. Sól krystalizujemy z wody.

Otrzymywanie (II)

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2KHSO_4$$

W misce porcelanowej (kwarcowej, platynowej) umieszczamy 200 g siarczanu potasowego, 120 g stężonego kwasu siarkowego i 100 ml wody. Mie-

szaninę odparowujemy i stapiamy, po czym wylewamy na płytę. Po ochłodzeniu stop kruszymy na kawałki. Ciało to krystalizujemy z wody.

Analiza. 1 g wodorosiarczanu potasowego rozpuszczamy w 50 ml wody oraz miareczkujemy 1n wodorotlenkiem potasowym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n KOH odpowiada 136,17 mg $KHSO_4$.

Wodorosiarczan sodowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 0,9 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,5 mg% Cl, 0,8 mg% NO_3, 1 mg% PO_4, 0,5 mg% Fe, 1 mg% Al, 2,5 mg% Ca, 0,4 mg% Mg, 1 mg% Na, 0,05 mg% As i 0,8 mg% metali ciężkich (Pb).

265. Pirosiarczan potasowy *(Kalium pyrosulfuricum)* $K_2S_2O_7$

$M = 254{,}32$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,27. Topi się w temp. powyżej 300°. Przy silnym ogrzaniu rozkłada się, przy czym powstaje siarczan potasowy. Pod wpływem gorącej wody rozkłada się, przy czym powstaje wodorosiarczan potasowy. Rozpuszcza się w zimnej wodzie.

Otrzymywanie

$$2KHSO_4 \longrightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$$

W tyglu platynowym (gorzej w tyglu kwarcowym lub porcelanowym) umieszczamy 54,4 g wodorosiarczanu potasowego i prażymy go w temp. powyżej 300° do wagi 50,8 g. Stop wylewamy na płytę i kruszymy na kawałki po ochłodzeniu.

Związek ten otrzymuje się również przez stapianie w tyglu mieszaniny (w temp. 400°) 174,3 g siarczanu potasowego i 98 g bezwodnego kwasu siarkowego. Następnie przez stop przepuszcza się strumień suchego powietrza tak długo, aż ciężar substancji będzie wynosić 254 g.

Analiza. 0,5 g pirosiarczanu potasowego rozpuszczamy w 50 ml wody i miareczkujemy 1n wodorotlenkiem potasowym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n KOH odpowiada 127,16 mg $K_2S_2O_7$.

266. Siarczan potasowy *(Kalium sulfuricum)* K_2SO_4

$M = 174{,}26$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,662. Topi się w temp. 588° i 1076°, nierozpuszczalny w alkoholu i acetonie.

Rozpuszczalność siarczanu potasowego w wodzie
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
K_2SO_4	7,35	9,22	11,11	12,97	14,76	16,5	18,17	19,75	21,4	22,8	24,1

Gęstość wodnych roztworów siarczanu potasowego w temp. 20°

% K_2SO_4	Gęstość	g w 1 l	% K_2SO_4	Gęstość	g w 1 l
1	1,0063	10,063	6	1,0477	62,862
2	1,0145	20,290	7	1,0561	73,927
3	1,0227	30,681	8	1,0646	85,168
4	1,0310	41,240	9	1,0731	96,579
5	1,0393	51,965	10	1,0817	108,170

Otrzymywanie (I)

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 250 g stężonego kwasu siarkowego i 2500 ml wody. Mieszaninę podgrzewamy na łaźni wodnej i powoli, mieszając, dodajemy węglanu potasowego do słabo kwaśnego odczynu (ok. 345 g). Roztwór ogrzewamy tak długo, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla, po czym sączymy go na gorąco i zagęszczamy, aż zaczną tworzyć się kryształy. Odstawiamy roztwór na noc w lodówce i odsączamy wydzielone kryształy, po czym przemywamy je niewielką ilością zimnej wody i suszymy w temp. 105°. Z przesączów po zagęszczeniu możemy otrzymać jeszcze niewielką ilość tej soli. Siarczan potasowy oczyszczamy przez krystalizację z wody. Zamiast kwasu siarkowego można użyć wodorosiarczanu potasowego (przedstawiający niewielką wartość produkt uboczny wielu syntez).

Otrzymywanie (II)

$$MgSO_4 + 2KCl \longrightarrow K_2SO_4 + MgCl_2$$

Rozpuszczamy 1233 g krystalicznego siarczanu magnezowego w 1500 ml gorącej wody, sączymy na gorąco, a następnie mieszamy z gorącym, przesączonym roztworem 746 g chlorku potasowego w 1500 ml wody. Roztwór zagęszczamy do krystalizacji i odstawiamy na noc w lodówce. Odsączamy wydzielone kryształy siarczanu potasowego, przemywamy je zimną wodą i suszymy.

Analiza. Siarczan potasowy oznaczamy grawimetrycznie wytrącając z gorącego, wodnego roztworu tej soli siarczan barowy przez dodanie chlorku barowego i przez zakwaszenie kwasem solnym. Osad siarczanu barowego po przemyciu suszymy i prażymy. Ciężar osadu pomnożony przez 0,7465 daje nam ciężar K_2SO_4.

Siarczan potasowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 6 mg% KOH, 5 mg% H_2SO_4, 0,5 mg% Cl, 0,5 mg% ogólnego azotu, 0,9 mg% Pb (metali ciężkich), 0,5 mg% Fe, 5 mg% Ca, 2 mg% Mg, 0,1 mg% As i 20 mg% Na.

267. Nadsiarczan potasowy *(Kalium persulfuricum)* $K_2S_2O_8$

$M = 270{,}32$

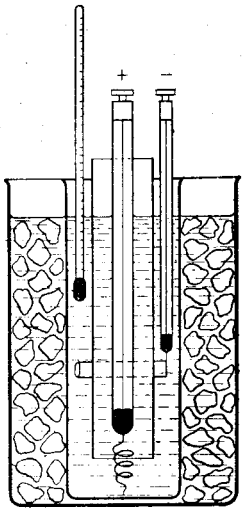
Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Przy ogrzaniu do temp. powyżej 100° ulega rozkładowi. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 g nasyco-

nego roztworu wodnego tej soli w temp. 0° znajduje się 1,62 g $K_2S_2O_8$, w 10° — 2,6 g, w 20° — 4,49 g, w 30° — 7,19 g, a w 40° — 9,89 g.

Otrzymywanie (I)

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2S_2O_8 + H_2$$

Nadsiarczan potasowy możemy otrzymać przez elektrolityczne utlenianie wodorosiarczanu potasowego. Do elektrolizy służy zlewka (rys. 214) chłodzona zewnątrz lodem tak, aby podczas elektrolizy roztwór miał temp. 6—8° (najwyżej 16°). Wewnątrz zlewki znajduje się rurka szklana, spełniająca rolę diafragmy. W jej środku umieszczamy anodę — pętlę z grubego drutu platynowego, wtopionego w rurkę szklaną z rtęcią, do której doprowadzany jest prąd elektryczny. Pętla znajduje się prawie u dna naczynia. Za katodę służy pętla z grubego drutu platynowego obejmująca zewnątrz diafragmę i umieszczona blisko powierzchni cieczy. Zlewkę napełniamy 35%-owym roztworem wodorosiarczanu potasowego (lub molarną mieszaniną siarczanu potasowego i kwasu siarkowego) i umieszczamy w niej termometr. Elektrolizujemy prądem o gęstości 100 amperów na 1 cm^2 anody. Podczas elektrolizy na dno naczynia opada trudno rozpuszczalny nadsiarczan potasowy, który odsączamy co pewien czas i przemywamy niewielką ilością wody, alkoholem i eterem. Elektrolizowany roztwór dopełniamy co pewien czas odpowiednimi ilościami wodorosiarczanu potasowego. Elektrolizę można więc prowadzić ciągle. Otrzymany nadsiarczan potasowy możemy przekrystalizować z wody o temp. 40—50°. Suszymy go w eksykatorze.



Rys. 214. Otrzymywanie nadsiarczynu potasowego

Otrzymywanie (II)

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KNO_3 \longrightarrow K_2S_2O_8 + 2NH_4NO_3$$

580 g nadsiarczanu amonowego rozpuszczamy w 1000 ml wody, sączymy i mieszamy z roztworem 620 g azotanu potasowego w 2000 ml wody. Roztwór odstawiamy w lodówce do krystalizacji i odsączamy wydzielony nadsiarczan potasowy, po czym przemywamy go zimną wodą i eterem i następnie suszymy w eksykatorze.

Analiza. 1 g nadsiarczanu potasowego rozpuszczamy w 50 ml 10%-owego roztworu jodku potasowego, dodajemy 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$), kolbę zamykamy korkiem szklanym i po wymieszaniu odstawiamy na 3 godz w ciemnym miejscu. Roztwór dopełniamy

wodą do objętości 100 ml i miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 13,516 mg $K_2S_2O_8$.

Nadsiarczan potasowy do analiz może zawierać: 5 mg% Cl, 4 mg% Pb (metali ciężkich), 1 mg% Fe, 0,2 mg% Mn i 1 mg% ogólnego azotu.

268. Telluran potasowy *(Kalium telluricum)* $K_2TeO_4 \cdot 5H_2O$

$M = 359{,}78$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy. Rozpuszcza się słabo w zimnej wodzie; dobrze rozpuszcza się w wodzie gorącej, nie rozpuszcza się w etanolu.

Otrzymywanie

$$Te + 2HNO_3 \longrightarrow H_2TeO_3 + N_2O_3$$

$$5H_2TeO_3 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 7H_2O \longrightarrow 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2$$

$$H_6TeO_6 + 2KOH \longrightarrow K_2TeO_4 + 4H_2O$$

10 g sproszkowanego telluru zalewamy w zlewce 100 ml wody, mieszamy i stopniowo dodajemy 47,5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}42$). Tellur rozpuszcza się, przy czym powstają brunatne tlenki azotu. Po upływie 5—10 min prawie cały tellur rozpuszcza się. Roztwór odsączamy od zanieczyszczeń, dodajemy 37,5 ml stężonego kwasu azotowego i gotujemy dopóty, dopóki wydzielają się tlenki azotu. Następnie odsączamy go od zanieczyszczeń przez lejek ze szkła porowatego. Przesącz zagęszczamy do objętości 50 ml i chłodzimy. Odsączamy kryształy $2TeO_2 \cdot HNO_3$, przemywamy je wodą i suszymy na powietrzu. Osad ogrzewamy w zakrytej zlewce w temp. 400—430° przez 2 godz. Ulatnia się kwas azotowy i pozostaje około 10 g dwutlenku telluru.

10 g otrzymanego dwutlenku telluru mieszamy z 40 ml stężonego kwasu azotowego i 100 ml wody, gotujemy w zlewce i powoli dodajemy roztwór 5 g nadmanganianu potasowego w 100 ml wody. Powstaje tlenek manganowy. Po dodaniu nadmanganianu roztwór gotujemy 50 min, a następnie dodajemy powoli 3%-owego nadtlenku wodoru (około 50 ml), tak aby rozpuścił się cały tlenek manganowy. Roztwór zagęszczamy do 60 g, dodajemy 10 ml stężonego kwasu azotowego, a następnie odstawiamy go na dobę do krystalizacji. Odsączamy kryształy, przesącz zagęszczamy do 25 g i dodajemy 10 ml kwasu azotowego. Po upływie doby odsączamy drugą porcję kryształów. Obie porcje kryształów przemywamy 3 razy (po 10 ml) stężonym kwasem azotowym. Otrzymane kryształy kwasu tellurowego krystalizujemy z roztworu: 25 ml wody w 17 ml stężonego kwasu azotowego, przemywamy kwasem azotowym, po czym rozcieramy je i suszymy przez godzinę w temp. 100°. Wydajność 11—12,5 g.

11,5 g otrzymanego kwasu tellurowego ($H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$) dodajemy do 5,6 g wodorotlenku potasowego, rozpuszczonego w 100 ml wody. Mieszaninę gotujemy do rozpuszczenia się kwasu tellurowego. Roztwór powinien mieć słabo kwaśny odczyn. Jeśli jest on silnie kwaśny, dodajemy do niego niewielką ilość roztworu wodorotlenku potasowego. Otrzymany roztwór sączymy na gorąco i zagęszczamy, po czym odstawiamy na noc do krystalizacji. Sączymy wydzielone kryształy, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy w eksykatorze.

Analiza. 0,2 g telluranu potasowego umieszczamy w kolbce destylacyjnej, zamkniętej korkiem szklanym z rozdzielaczem. Boczna rurka kolbki zanurzona jest w odbieralniku z roztworem 2 g jodku potasowego w 50 ml wody. Do telluranu potasowego, przez rozdzielacz, wlewamy 30 ml stężonego kwasu solnego. Następnie przez rozdzielacz wpuszczamy do kolbki powolny strumień dwutlenku węgla i ogrzewamy kolbę. Z kwasu solnego wydziela się chlor, który w odbieralniku wydziela z jodku potasowego równoważną ilość jodu. Destylację prowadzimy tak długo, aż z kolbki oddestyluje $^3/_4$ cieczy. Płyn w odbieralniku miareczkujemy 0,1*n* tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 17,989 mg $K_2TeO_4 \cdot 5H_2O$.

269. Azydek potasowy *(Kalium azoicum)* KN_3

$M = 81{,}12$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Topi się w temp. 350°. Rozkłada się w temp. 355—360° z wydzieleniem potasu i azotu. W 100 g wody w temp. 17° rozpuszcza się 49,6 g tego związku. W 100 g etanolu w temp. 16° — rozpuszcza się 0,14 g.

Otrzymywanie

$$C_4H_9ONO + N_2H_4 + KOH \longrightarrow KN_3 + C_4H_9OH + 2H_2O$$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ze szlifem szklanym, umieszczamy roztwór 70 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego w 500 ml absolutnego etanolu (roztwór przygotowujemy na gorąco i dekantujemy go znad osadu). Przez chłodnicę dodajemy 60 g 85%-owego hydratu hydrazyny. Mieszaninę ogrzewamy na łaźni wodnej i dodajemy 15 g azotynu butylu. Rozpoczyna się samorzutna reakcja. Kolbę usuwamy z łaźni i przez chłodnicę stopniowo wkraplamy do kolby 110 g azotynu butylu tak, aby płyn wrzał spokojnie (wkraplamy około godziny). Po zakończonej reakcji kolbę ogrzewamy jeszcze przez 15 min na łaźni wodnej. Azydek potasowy wytrąca się jako krystaliczny osad. Płyn ochładzamy w lodzie, odsączamy osad i przemywamy go czterokrotnie (po 50 ml) bezwodnym etanolem i dwukrotnie (po 125 ml) suchym eterem, po czym suszymy w 55—60°. Azydek potasowy można oczyścić przez rozpuszczenie w wodzie i wytrącenie etanolem. Wydaj-

ność 63—69 g. Z przesączów po odparowaniu otrzymujemy jeszcze 6—8 g tej substancji.

Azotyn butylowy otrzymujemy przez działanie n-butanolu na kwas azotawy. W zlewce mieszamy (w temp. 0°) roztwór 87 ml stężonego kwasu siarkowego z 60 ml wody i dodajemy powoli 222 g n-butanolu. Otrzymany roztwór wkraplamy powoli, mieszając mechanicznie, do zlewki z 228 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 900 ml wody. Roztwór wkraplamy pod powierzchnię azotynu, przy czym zlewkę chłodzimy lodem z solą, tak aby temperatura mieszaniny była utrzymana w granicach 0°. Wytwarza się oleisty azotyn butylowy, zbierający się na powierzchni płynu. Olej ten zbieramy, przemywamy trzykrotnie roztworem 45 g soli i 5 g dwuwęglanu sodowego w 180 ml wody i suszymy siarczanem sodowym. Wydajność 270—289 g.

Analiza. Azydek potasowy oznaczamy argentometrycznie, podobnie jak azydek sodowy. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 8,112 mg KN_3.

270. Azotyn potasowy *(Kalium nitrosum)* KNO_2

$M = 85{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 1,915. Topi się w temp. 297°. Rozkłada się w temp. 350°. Rozpuszcza się w ciekłym amoniaku; nie rozpuszcza się w etanolu.

W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 281 g tej soli, w 25° — 313 g, w 100° — 413 g. W 100 g nasyconego roztworu azotynu potasowego w temp. 0° znajduje się 73,6 g KNO_2, w 20° — 74,9 g, w 40° — 77 g i w 100° — 80,5 g.

Gęstość wodnych roztworów azotynu potasowego w temp. 17,5°

% KNO_2	Gęstość	% KNO_2	Gęstość	% KNO_2	Gęstość
1	1,005	12	1,075	30	1,203
2	1,011	14	1,088	35	1,242
4	1,024	16	1,102	40	1,284
6	1,037	18	1,116	50	1,378
8	1,049	22	1,144	60	1,484
10	1,062	26	1,172	70	1,598

Otrzymywanie (I)

$$KNO_3 + Pb \longrightarrow KNO_2 + PbO$$

W misce żelaznej topimy 200 g azotanu potasowego. Do stopu tego dodajemy powoli 408 g ołowiu w kawałkach, mieszając szpatelką żelazną, aby się ołów utleniał. Po dołożeniu całego ołowiu stop ogrzewamy i mieszamy jeszcze

przez 0,5—1 godz. Stop wylewamy następnie na płytę i po ochłodzeniu proszkujemy i wygotowujemy wodą; raz 800 ml i dwa razy po 300 ml. Wyciągi wodne sączymy i nasycamy przez kilka minut dwutlenkiem węgla, aby wytrącić ołów jako węglan ołowiu. Osad sączymy. Przesącz ostrożnie zobojętniamy kwasem azotowym i zagęszczamy do wytworzenia się skorupy krystalicznej. Wytrąca się najpierw azotan potasowy, który odsączamy i przemywamy nieco zimną wodą. Przesącz po azotanie odparowujemy do sucha, topimy i wlewamy do form żelaznych. Otrzymujemy 100—140 g azotynu potasowego zawierającego nieco azotanu potasowego.

Zamiast stapiać azotan potasowy z ołowiem możemy otrzymać azotyn potasowy przez stapianie 320 g azotanu potasowego z 200 g strąconej miedzi. Mieszaninę obu tych składników zwilżamy wodą, odparowujemy wodę i topimy. Miedź żarzy się, przechodzi w tlenek miedziowy, a azotan potasowy przechodzi w azotyn. Stop po ochłodzeniu ługujemy gorącą wodą, sączymy, zagęszczamy, oddzielamy najpierw krystalizujący azotan potasowy, po czym przesącz po azotanie odparowujemy i topimy.

Otrzymywanie (II)

$$N_2O_4 + 2KOH \longrightarrow KNO_2 + KNO_3 + H_2O$$

Mieszaninę tlenków azotu, powstałą przez spalenie amoniaku w tlenie lub powietrzu na katalizatorze platynowym, wpuszczamy do stężonego, wodnego roztworu wodorotlenku potasowego lub węglanu potasowego tak, aż roztwór ma odczyn słabo alkaliczny. Następnie ostrożnie zobojętniamy kwasem azotowym i zagęszczamy. Najpierw krystalizuje azotan potasowy, który odsączamy. Przesącze zawierające azotyn potasowy odparowujemy do sucha, topimy i wlewamy do form. Czysty azotyn potasowy można otrzymać przez krystalizację z soli technicznej z rozcieńczonego alkoholu.

Analiza. 0,15 g azotynu potasowego rozpuszczamy w 25 ml wody i roztwór ten dodajemy do 50 ml 0,1n nadmanganianu potasowego, 300 ml wody i 25 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$). Po 10 min dodajemy do otrzymanego roztworu 3 g jodku potasowego i miareczkujemy jod, wydzielony w reakcji z nadmiarem $KMnO_4$, 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $KMnO_4$, zużytego na utlenienie azotynu, odpowiada 4,2552 mg KNO_2. Roztwór azotynu potasowego powinien dawać tylko opalescencję z zakwaszonym roztworem azotanu srebrowego (Cl), chlorku barowego (SO_4) i po zakwaszeniu kwasem octowym również ze szczawianem amonowym (Ca). Zakwaszony nie powinien ciemnieć od siarkowodoru (Pb).

271. Azotan potasowy *(Kalium nitricum)* KNO_3

$M = 101{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,109. Topi się w temp. 334°. W temp. 400° rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu i eterze.

Rozpuszczalność azotanu potasowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
KNO_3	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110	138	169	202	246

Gęstość wodnych roztworów azotanu potasowego w temp. 20°/4°

% KNO_3	Gęstość	g w 1 l	% KNO_3	Gęstość	g w 1 l	% KNO_3	Gęstość	g w 1 l
1	1,0045	10,05	8	1,0494	83,95	16	1,1039	176,6
2	1,0108	20,22	10	1,0627	106,3	18	1,1181	201,3
4	1,0234	40,94	12	1,0762	129,1	20	1,1326	226,5
6	1,0363	62,18	14	1,0899	152,6	22	1,1473	252,4
						24	1,1623	279,0

Otrzymywanie (I)

$$K_2CO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2KNO_3 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 1900 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$) i zobojętniamy go około 1382 g węglanu potasowego. Roztwór zagęszczamy do krystalizacji, ochładzamy i sączymy kryształy. Kryształy możemy oczyścić przez krystalizację z wody.

Otrzymywanie (II)

$$Ca(NO_3)_2 + K_2SO_4 \longrightarrow 2KNO_3 + CaSO_4$$

1743 g siarczanu potasowego rozpuszczamy w 5500 ml wrzącej wody. Roztwór ten powoli mieszamy z gorącym roztworem 2362 g czterowodnego azotanu wapniowego w 2000 ml wody. Roztwór gotujemy i odsączamy na gorąco wytrącony siarczan wapniowy. Gdy ciecz nie zawiera wapnia (daje tylko słabe zmętnienie ze szczawianem amonowym) zagęszczamy ją do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy i przemywamy je nieco zimną wodą.

Analiza. Azotan potasowy oznaczamy podobnie jak azotan sodowy, redukując go do amoniaku i miareczkując oddestylowany amoniak.

Azotan potasowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 6 mg% KOH, 6 mg% HNO_3, 4 mg% Cl ogólnego (Cl z Cl, ClO_3, ClO_4), 1 mg% Cl, 3 mg% SO_4, 0,5 mg% PO_4, 0,05 mg% JO_3, 0,1 mg% NO_2, 0,5 mg% Pb (metale ciężkie), 0,3 mg% Fe, 1 mg% Ca, 1 mg% Mg, 1 mg% NH_4 i 20 mg% Na.

272. Ortofosforan jednopotasowy *(Kalium orthophosphoricum monobasicum)* KH_2PO_4

$M = 136{,}14$

Własności. Tworzy bezbarwne, kwaśne kryształy; gęstość 2,338. Topi się w temp. 96°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się dobrze w gorącej wodzie. W 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 33 g tej soli.

Otrzymywanie

$$2H_3PO_4 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KH_2PO_4 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej podgrzewamy na łaźni wodnej 2000 g 25%-owego kwasu ortofosforowego, a następnie zobojętniamy go powoli 352 g węglanu potasowego tak, aż ciecz ma odczyn obojętny na papierek lakmusowy. Do roztworu dodajemy następnie 1000 g 25%-owego kwasu ortofosforowego, mieszamy i odstawiamy do krystalizacji w lodówce na dobę. Odsączamy wydzielone kryształy, wyciskamy je i suszymy w eksykatorze. Wydajność 500—600 g. Po odparowaniu przesączów otrzymujemy resztę tej soli.

Analiza. Wodny roztwór ortofosforanu jednopotasowego nie powinien dawać mętu z zakwaszonym roztworem azotanu srebrowego i chlorku barowego. Suszony przez dobę w próżni powinien tracić najwyżej 0,1% swej wagi, prażony traci 13,23 ± 0,1% swej wagi.

Ilościowo fosforan ten oznacza się podobnie jak ortofosforan jednosodowy.

273. Ortofosforan dwupotasowy *(Kalium ortophosphoricum bibasicum)* K_2HPO_4

$M = 174{,}23$

Własności. Tworzy bezpostaciową, białą, higroskopijną substancję. Przy ogrzaniu rozkłada się. Rozpuszcza się w etanolu i wodzie.

Gęstość wodnych roztworów ortofosforanu dwupotasowego w temp. 18°

% K_2HPO_4	Gęstość	% K_2HPO_4	Gęstość
1	1,0070	8	1,0567
2	1,0142	10	1,0711
4	1,0284	12	1,0863
6	1,0425	14	1,1028

Otrzymywanie

$$H_3PO_4 + K_2CO_3 \longrightarrow K_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej podgrzewamy na łaźni wodnej 1000 g 25%-owego kwasu ortofosforowego i, mieszając, zobojętniamy na papierek lakmusowy dodając 352 g węglanu potasowego. Powstały roztwór sączymy i odparowujemy do sucha, a następnie suszymy w temp. 110°.

274. Ortofosforan trójpotasowy *(Kalium orthophosphoricum tribasicum)* K_3PO_4

$M = 212{,}32$

Własności. Tworzy bezbarwne, alkaliczne kryształy. Topi się w temp. 1340°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w gorącej wodzie. Z wody krystalizuje $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$ o temp. topn. 45°. W 100 ml wody w temp. 25° rozpuszcza się 50,8 g tej soli.

Otrzymywanie

$$3K_2CO_3 + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2K_3PO_4 + 3CO_2 + 3H_2O$$

1000 g 25%-owego kwasu ortofosforowego odparowujemy do sucha z 530—600 g suchego węglanu potasowego. Pozostałość topimy, aż przestaną tworzyć się w stopie bańki dwutlenku węgla. Stop wylewamy na płytę, po ochłodzeniu proszkujemy go i krystalizujemy z gorącej wody silnie zalkalizowanej KOH lub NH_4OH. Odsączamy wydzielone kryształy.

275. Piroantymonian dwupotasowy *(Kalium pyrostibicum bibasicum)* $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$

$M = 507{,}80$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w gorącej wodzie. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 2,82 g tej soli.

Otrzymywanie (I)

$$Sb(OH)_3 + KOH \longrightarrow KSbO_2 + 2H_2O$$

$$2KSbO_2 + 2KOH + 2O \longrightarrow K_4Sb_2O_7 + H_2O$$

$$K_4Sb_2O_7 + 2H_2O \longrightarrow K_2H_2Sb_2O_7 + 2KOH$$

150 g trójtlenku antymonu rozpuszczamy na gorąco w 300 ml 38%-owego kwasu solnego. Roztwór ten wlewamy do 825 ml zimnego 25%-owego wodorotlenku potasowego. Powstaje przezroczysta ciecz, z której odlewamy 100 ml. Resztę ogrzewamy na łaźni wodnej i w temp. 70—80°, mieszając, wkraplamy roztwór 30 g nadmanganianu potasowego w 500 ml wody tak, aż ciecz nad brunatnym osadem dwutlenku manganu przyjmie barwę zieloną (pozostaje nadmiar manganianu potasowego). Następnie do cieczy wkraplamy 100 ml roztworu antymoninu potasowego tak długo, aż zniknie zielona barwa roztworu. Powstały roztwór odsączamy na gorąco od osadu dwutlenku manganu, przemywamy osad gorącą wodą i przesącze zagęszczamy na łaźni wodnej do po-

jawienia się pierwszych kryształów. Roztwór odstawiamy na noc do krystalizacji, odsączamy kryształy i przemywamy je zimną wodą, aby usunąć z nich chlorek potasowy. Wydajność 100—125 g. Możemy przyśpieszyć wytrącanie piroantymonianu dwupotasowego, dodając do wodnego roztworu tej soli alkoholu etylowego.

Otrzymywanie (II)

$$2Sb + 5KNO_3 \longrightarrow 2KSbO_3 + 3KNO_2 + N_2O_3$$

$$2KSbO_3 + H_2O \longrightarrow K_2H_2Sb_2O_7$$

W tyglu porcelanowym prażymy do ciemnego żaru mieszaninę 10 g sproszkowanego antymonu z 60 g azotanu potasowego. Tworzy się stop, który po ochłodzeniu proszkujemy i ekstrahujemy, po czym odsączamy osad, który gotujemy z 3000 ml wody, silnie alkalizując wodorotlenkiem potasowym. Po trzygodzinnym gotowaniu osad rozpuszcza się. Powstały roztwór odsączamy na gorąco i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy wytrącone kryształy, które przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy w temp. 100°.

Otrzymywanie (III)

$$Sb_2O_3 + 2KNO_3 \longrightarrow 2KSbO_3 + N_2O_3$$

$$2KSbO_3 + H_2O \longrightarrow K_2H_2Sb_2O_7$$

Mieszaninę 10 g winianu antymonylo-potasowego i 10 g azotanu potasowego proszkujemy, mieszamy i wrzucamy małymi porcjami do rozżarzonego tygla porcelanowego lub niklowego. Mieszanina spala się i pozostaje biały popiół. Mieszaninę prażymy jeszcze przez $^1/_2$ godz, ochładzamy, proszkujemy i ekstrahujemy wrzącą wodą, alkalizując przy tym roztwór wodorotlenkiem potasowym. Wyciągi wodne zagęszczamy do krystalizacji i dodajemy (w ilości $^1/_2$ objętości cieczy) etanolu i po upływie 12 godz odsączamy wydzielone kryształy, po czym przemywamy je wodą. Sól tę krystalizujemy z wody.

Analiza. 0,1 g piroantymonianu dwupotasowego umieszczamy w kolbce destylacyjnej, zamkniętej korkiem szklanym z wkraplaczem. Boczna rurka kolbki jest zanurzona w roztworze 2 g jodku potasowego w 50 ml wody. W kolbce umieszczamy 3 g jodku potasowego i przez wkraplacz wlewamy 30 ml stężonego kwasu solnego. Wydziela się jod, który przedestylowujemy wraz z $^3/_4$ zawartości kolbki, do roztworu jodku potasowego, gdzie miareczkujemy go 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 12,695 mg $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$.

Roztwór piroantymonianu dwupotasowego powinien być obojętny na lakmus. 1%-owy roztwór tej soli w ilości 20 ml zmieszany z 10 ml 10%-owego chlorku sodowego nie powinien dawać osadu po 15 min. 20 ml roztworu piroantymonianu zmieszanego z 10 ml 10%-owego chlorku amonowego zalkalizowanego 2—3 kroplami stężonego amoniaku nie powinno dawać osadu (nawet po 15 min).

276. Fluoroboran potasowy *(Kalium fluoroboricum)* KBF_4

$M = 125{,}92$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,5. W temp. 500° rozkłada się. Rozpuszcza się w etanolu; nieznacznie rozpuszcza się w eterze. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 0,44 g tej soli, w 100° — 6,27 g.

Otrzymywanie

$$4HF + H_3BO_3 \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O,$$

$$HBF_4 + KOH \longrightarrow KBF_4 + H_2O$$

200 ml 47%-owego kwasu fluorowodorowego umieszczamy w parownicy platynowej (lub w parownicy z masy plastycznej odpornej na działanie fluorowodoru), chłodzimy lodem i powoli, mieszając, dodajemy małymi porcjami w ciągu kilku minut 72,6 g czystego sproszkowanego kwasu borowego. Roztwór odstawiamy na 5—6 godz w temperaturze pokojowej. Następnie chłodzimy go z powrotem lodem z solą, mieszamy i zobojętniamy 5n wodorotlenkiem potasowym tak długo, aż odczyn jego będzie alkaliczny na papierek z oranżem metylowym. Otrzymany roztwór ochładzamy dalej, aż do zupełnej krystalizacji fluoroboranu potasowego. Kryształy odsączamy i przemywamy wodą oraz alkoholem i eterem. Wydajność 127 — 133,8 g.

Analiza. Fluoroboran potasowy analizujemy podobnie jak fluoroboran sodowy.

277. Dwuwęglan potasowy *(Kalium bicarbonicum)* $KHCO_3$

[Kwaśny węglan potasowy, wodorowęglan potasowy (*Kalium hydrocarbonicum*)]

$M = 100{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,17. Rozkłada się w temp. 100—200° z wytworzeniem węglanu potasowego. Nie rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność $KHCO_3$ w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	60°
$KHCO_3$	18,3	21,7	24,9	28,1	31,2	37,5

Gęstość wodnych roztworów $KHCO_3$ w temp. 15°

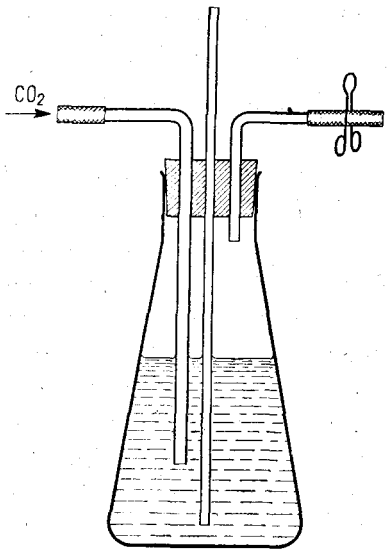
% $KHCO_3$	Gęstość	% $KHCO_3$	Gęstość
1	1,0058	6	1,0396
2	1,0125	8	1,0534
4	1,0260	10	1,0674

Otrzymywanie (I)

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2KHCO_3$$

1000 g czystego węglanu potasowego rozpuszczamy w 1000 ml wody.

Roztwór sączymy, a przesącz umieszczamy w grubościennej kolbie (rys. 215), zamkniętej korkiem kauczukowym z osadzonymi w nim trzema rurkami, służącymi do doprowadzania CO_2 i wyrównywania nadciśnienia w kolbie. Do roztworu doprowadzamy dwutlenek węgla, napełniwszy uprzednio kolbę tym gazem. Nasycanie to prowadzi się przez kilka dni, wstrząsając co pewien czas kolbą. W miarę nasycania wytrąca się krystaliczny wodorowęglan potasowy. Po zupełnym nasyceniu płynu pozostawiamy go na dobę w lodówce do krystalizacji, ponownie nasycamy dwutlenkiem węgla, a następnie odsączamy wydzielone kryształy, które przemywamy trzykrotnie niewielkimi ilościami wody z lodu, alkoholem i suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze. Wydajność 1050—1150 g.



Rys. 215. Otrzymywanie dwuwęglanu potasowego

Miernikiem zupełnego nasycenia cieczy dwutlenkiem węgla może być reakcja z chlorkiem rtęciowym i siarczanem magnezowym. Po nasyceniu płyn nie daje z chlorkiem rtęciowym żółtego osadu tlenku rtęciowego, a z siarczanem magnezu — białego osadu węglanu magnezowego. Najszybciej można nasycić dwutlenkiem węgla roztwór węglanu potasowego w temp. 60°. Sól tę można krystalizować z wody ogrzanej do temp. 70—80°; w temp. 100° sól ta rozkłada się.

Wodorowęglan potasowy możemy też oczyścić przez wytrącanie alkoholem. 100 g tej soli rozpuszczamy w 150 g ciepłej wody, sączymy i wytrącamy wodorowęglan dodając 200 ml alkoholu. Osad odsączamy, przemywamy alkoholem i suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Otrzymywanie (II)

$$K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2KHCO_3 + 2NH_3$$

Ogrzewamy do temp. 100° przesączony uprzednio roztwór 400 g węglanu potasowego w 400 ml wody i dodajemy 100 g węglanu amonowego. Roztwór ogrzewamy przez 1—8 godzin w temp. 80°, a nawet 100°, aż zacznie wydzielać się amoniak, po czym silnie ochładzamy lodem. Wytrąca się wodorowęglan potasowy, który odsączamy i przemywamy małą ilością zimnej wody. Do przesączu dodajemy 100 g węglanu amonowego, ponownie ogrzewamy jak wyżej, ochładzamy i odsączamy nową porcją wodorowęglanu. Otrzymane kryształy krystalizujemy z wody ogrzanej do temp. 60°.

Analiza. 1 g $KHCO_3$ rozpuszczamy w wodzie i miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 100,1 mg $KHCO_3$.

Dwuwęglan potasowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 20 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 69% popiołu po wyprażeniu, 2 mg% Cl, 1 mg% NH_4, 0,5 mg% NO_3, 1 mg% SO_4, 0,5 mg% PO_4, 2 mg% SiO_2, 0,5 mg% Fe, 0,5 mg% Pb (metale ciężkie), 0,5 mg% Al, 0,5 mg% Ca i 50 mg% Na. Roztwór jego powinien dawać z czerwienią fenolową czerwone zabarwienie, lecz nie niebieskie i najwyżej żółto-zielonkawe z błękitem tymolowym (K_2CO_3).

278. Węglan potasowy *(Kalium carbonicum)* K_2CO_3

[Potaż]

$M = 138{,}20$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 2,29. W wodzie daje odczyn alkaliczny. Topi się w temp. 891°. Przy silniejszym ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu i acetonie. Z wodą tworzy hydraty $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ i $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 112 g K_2CO_3, w 100° — 156 g.

Zawartość (w gramach) $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ w 100 g nasyconych roztworów wodnych

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	51,3	52	52,5	53,2	53,9	54,8	55,9	57,1	58,3	59,6	60,9

Gęstość wodnych roztworów węglanu potasowego w 20°/4°

% K_2CO_3	Gęstość	g w 1 l	% K_2CO_3	Gęstość	g w 1 l
1	1,0072	10,07	20	1,1898	238,0
2	1,0163	20,33	22	1,2107	266,4
4	1,0345	41,38	24	1,2320	295,7
6	1,0529	63,17	26	1,2536	325,9
8	1,0715	85,72	28	1,2756	357,2
10	1,0904	109,0	30	1,2979	389,4
12	1,1096	133,2	35	1,3548	474,2
14	1,1291	158,1	40	1,4141	565,6
16	1,1490	183,8	45	1,4759	664,2
18	1,1692	210,5	50	1,5404	770,2

Otrzymywanie (I)

$$2KHCO_3 \longrightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

500 g czystego wodorowęglanu potasowego umieszczamy w misce niklowej lub żelaznej i prażymy (powyżej 350°) tak długo, aż przestanie wydzielać się para wodna i dwutlenek węgla (nie potnieje szyba ustawiona nad miską). Ciepłą masę rozcieramy i suszymy w eksykatorze. Wydajność 320—330 g.

Otrzymywanie (II)

$$2KO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H + 5O_2 \longrightarrow K_2CO_3 + 7CO_2 + 5H_2O$$

Czysty winian jednopotasowy prażymy w tyglu porcelanowym lub kwarcowym do bezbarwnego popiołu, który stanowi czysty węglan potasowy.

Otrzymywanie (III)

Odparowujemy melasę, suszymy i prażymy ją w tyglu żelaznym tak długo, aż pozostanie biały popiół, który rozpuszczamy w równej ilości wody, sączymy i nasycamy dwutlenkiem węgla (jak podano przy wyrobie wodorowęglanu potasowego). Wytrąca się wodorowęglan potasowy, który odsączamy, przemywamy i prażymy, jak podano wyżej, w celu otrzymania czystego węglanu potasowego. Zamiast popiołu z melasy można też używać czystego popiołu z drzewa.

Analiza. 1 g K_2CO_3 rozpuszczamy w 50 ml wody i miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 69,096 mg K_2CO_3.

Czysty węglan potasowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,8% wody, 3 mg% Cl (Cl + ClO_3), 3 mg% SO_4, 3 mg% PO_4, 1 mg% ogólnego azotu, 5 mg% SiO_2, 0,9 mg% metali ciężkich (Pb), 0,5 mg% Fe, 10 mg% Al_2O_3 + Fe_2O_3, 2 mg% Ca, 1 mg% Mg, 0,5 mg% KCN, 20 mg% Na i 0,3 mg% As.

279. Nadwęglan potasowy (*Kalium percarbonicum*) $K_2C_2O_6$

$M = 198{,}19$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie. Wilgotna sól i jej roztwory wodne szybko rozkładają się w temperaturze pokojowej.

Otrzymywanie

$$2K_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow K_2C_2O_6 + H_2 + 2KOH$$

W aparacie, opisanym przy otrzymywaniu nadsiarczanu potasowego, umieszczamy 1500 g nasyconego wodnego roztworu węglanu potasowego ($d = 1{,}555$), chłodzimy go lodem z solą i w niskiej temperaturze (1—10°), elektrolizujemy przy gęstości prądu na katodzie (grubym drucie platynowym) 0,937 ampera na cm^2. Anoda nie znajduje się w cylindrze szklanym tylko w diafragmie z porcelany porowatej, wypełnionej roztworem węglanu potasowego o $d = 1{,}35$. Płyn mieszamy mechanicznie. Podczas elektrolizy na dno naczynia opada nadwęglan potasowy, który po skończonej elektrolizie odsączamy i suszymy w eksykatorze w próżni, w niskiej temperaturze (w lodówce). Przesącz po elektrolizie nasycamy CO_2 i znów elektrolizujemy.

Analiza. 1 g nadwęglanu potasowego rozpuszczamy w 100 ml wody, zakwaszamy 10%-owym kwasem siarkowym i miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 9,909 mg nadwęglanu potasowego.

280. Tiowęglan potasowy *(Kalium thiocarbonicum)* K_2CS_3

$M = 186{,}38$

Własności. Tworzy czerwonobrunatne, higroskopijne kryształy. Przy ogrzaniu rozkłada się. Rozpuszcza się w wodzie; słabo rozpuszcza się w etanolu.

Otrzymywanie

$$K_2S + CS_2 \longrightarrow K_2CS_3$$

W kolbie ze szklanym korkiem umieszczamy roztwór 44 g siarczku potasowego w 300 ml wody, dodajemy 30 g dwusiarczku węgla, po czym roztwór wytrząsamy i odstawiamy na dobę, wytrząsając go co pewien czas. Roztwór ogrzewamy następnie na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. Po ochłodzeniu wytrącają się kryształy tiowęglanu potasowego, które odsączamy i szybko suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze. Reakcja przebiega szybciej ze świeżo przyrządzonym roztworem siarczku potasowego. 25 g wodorotlenku potasowego rozpuszczone w 100 ml wody nasycamy siarkowodorem i mieszamy z 25 g KOH w 100 ml wody oraz dopełniamy do 300 ml wodą.

281. Cyjanek potasowy *(Kalium cyanatum)* KCN

$M = 65{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 1,52. Jest silną trucizną. Topi się w temp. 634,5°. Rozpuszcza się w etanolu, metanolu i glicerynie; w wodzie rozpuszcza się bardzo dobrze.

Gęstość wodnych roztworów cyjanku potasowego w temp. 15°

% KCN	Gęstość	g w 1 l	% KCN	Gęstość	g w 1 l
1	1,0041	10,041	10	1,0506	105,060
2	1,0092	20,184	12	1,0612	127,344
4	1,0194	40,776	14	1,0718	150,052
6	1,0297	61,782	16	1,0825	173,200
8	1,0401	83,208	18	1,0931	196,758

Otrzymywanie (I)

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 \longrightarrow 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe,$$

$$KCNO + C \longrightarrow KCN + CO$$

Odwadniamy przez ogrzewanie sproszkowany żelazocyjanek potasowy. Na-

stępnie mieszamy 160 g tej soli z 60 g bezwodnego, sproszkowanego węglanu potasowego i ze 6 g sproszkowanego węgla drzewnego. Mieszaninę umieszczamy w tyglu szamotowym lub żelaznym i silnie ogrzewamy, aż przestaną wydzielać się gazy ze stopu, a sam stop stanie się przejrzysty i próbka jego zastyga na białą masę. Stopiony cyjanek potasowy ostrożnie zlewamy znad osadu żelaza, gromadzącego się na dnie tygla, do miski porcelanowej. Po ostudzeniu stop proszkujemy, rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody (1—2 części na 1 część cyjanku), sączymy roztwór i powoli wlewamy go do 500 ml alkoholu, w którym wytrąca się trudno w nim rozpuszczalny cyjanek potasowy. Stop możemy też na gorąco wyekstrahować 60%-owym alkoholem i przesączyć na gorąco. Po ochłodzeniu krystalizuje cyjanek potasowy, który odsączamy, przemywamy nieco alkoholem i suszymy w eksykatorze. Wydajność 80—100 g.

Otrzymywanie (II)

$$HCN + KOH \longrightarrow KCN + H_2O$$

500 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego rozpuszczamy na gorąco w 3000 g 95%-owego alkoholu. Roztwór sączymy, chłodzimy lodem i przez szeroką rurkę, sięgającą dna naczynia, doprowadzamy gazowy cyjanowodór. Cyjanowodór otrzymuje się albo przez ogrzewanie w kolbce destylacyjnej, połączonej z rurką do nasycania wodorotlenku, mieszaniny 1250 g pośrutowanego żelazocyjanku potasowego, 1000 g kwasu siarkowego i 1500 ml wody, albo przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym technicznego cyjanku wapniowego. W miarę nasycania roztworu cyjanowodorem, wytrąca się cyjanek potasowy, trudno rozpuszczalny w alkoholu. Po skończonym nasycaniu, cyjanek odsączamy, przemywamy alkoholem, szybko suszymy w eksykatorze w próżni lub stapiamy go w tyglu porcelanowym i odlewamy do foremek.

Analiza. 0,25 g cyjanku potasowego rozpuszczamy w 75 ml wody, dodajemy odrobinę jodku potasowego i miareczkujemy 0,1n azotanem srebrowym do zmętnienia cieczy. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 13,02 mg KCN. Cyjanek potasowy do analiz powinien zawierać nie więcej jak: 20 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 0,5% CO_2, 2 mg% S, 10 mg% $K_4Fe(CN)_6$, 10 mg% SCN, 0,5 mg% Cu, 0,3% Na i 1 mg% metali ciężkich (Pb).

282. Żelazocyjanek potasowy *(Kalium ferrocyanatum)*

$$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$$

$$M = 422{,}33$$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 1,85. W temp. 70° traci wodę krystalizacyjną. Przy silniejszym ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się

w etanolu; rozpuszcza się w acetonie. W 100 g wody w temp. 12° rozpuszcza się 27,8 g tej soli, w 100° — 90,6 g.

Gęstość wodnych roztworów żelazocyjanku potasowego

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0058	6	1,0356	11	1,0669	16	1,0999
2	1,0116	7	1,0417	12	1,0734	17	1,1067
3	1,0175	8	1,0479	13	1,0800	18	1,1136
4	1,0234	9	1,0542	14	1,0866	19	1,1205
5	1,0295	10	1,0605	15	1,0932	20	1,1275

Otrzymywanie

$$Fe(OH)_2 + 6KCN \longrightarrow K_4Fe(CN)_6 + 2KOH$$

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

278 g krystalicznego siarczanu żelazawego rozpuszczamy w 1000 ml wygotowanej wody, mieszamy i dodajemy do tego roztworu 115 g wodorotlenku potasowego w 300 ml wody. Powstaje osad wodorotlenku żelazawego, który wymywamy przez dekantację. Osad mieszamy z roztworem 390 g cyjanku potasowego w 1000 ml wody. Roztwór gotujemy pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż prawie cały osad rozpuści się. Roztwór na gorąco nasycamy dwutlenkiem węgla do zaniku silnej reakcji alkalicznej, sączymy na gorąco, zagęszczamy i odstawiamy do krystalizacji. Kryształy odsączamy, przemywamy niewielką ilością wody i oczyszczamy przez ponowną krystalizację. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy nową porcję tej soli.

Otrzymywanie żelazocyjanku potasowego w laboratorium nie opłaca się; przemysł wyrabia go taniej z odpadków (z mas służących do oczyszczania gazu świetlnego).

Analiza. 1 g żelazocyjanku potasowego rozpuszczamy w 200 ml wody, zakwaszamy 10 ml stężonego kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) i miareczkujemy 0,1n nadmanganianem potasowym do zmiany barwy z żółtozielonej na żółtoczerwoną. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 42,232 mg $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Związek ten powinien zawierać nie więcej jak: 10 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 5 mg% SO_4 i 2 mg% CO_2 (węglanu).

283. Żelazicyjanek potasowy *(Kalium ferricyanatum)* $K_3[Fe(CN_6)]$

$M = 329{,}19$

Własności. Tworzy czerwone kryształy; gęstość 1,894. Przy ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w acetonie. W 100 g wody w temp. 4° rozpuszcza się 33 g tej soli, w 100° — 77,5 g.

Gęstość wodnych roztworów żelazicyjanku potasowego w temp. 13°

% $K_3[Fe(CN)_6]$	Gęstość	% $K_3[Fe(CN)_6]$	Gęstość
1	1,0051	12	1,0653
2	1,0103	14	1,0771
3	1,0155	16	1,0891
4	1,0208	18	1,1014
5	1,0261	20	1,1139
6	1,0315	22	1,1266
7	1,0370	24	1,1396
8	1,0426	26	1,1529
9	1,0482	28	1,1664
10	1,0538	30	1,1802

Otrzymywanie (I)

$$2K_4Fe(CN)_6 + Br_2 \longrightarrow 2K_3Fe(CN)_6 + 2KBr$$

200 g żelazocyjanku potasowego rozpuszczamy w 2000 ml wody. Roztwór sączymy, mieszamy go mechanicznie w zlewce i powoli, pod powierzchnię cieczy, wkraplamy z rozdzielacza, wyciągniętego w kapilarę, 38—40 g bromu, unikając nadmiaru, aż roztwór przestanie dawać niebieski osad z chlorkiem żelazowym. Otrzymany roztwór sączymy i zagęszczamy na łaźni wodnej w zacienionym miejscu, a następnie odstawiamy na dobę do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i oczyszczamy przez ponowną krystalizację. Przesącze po zagęszczeniu dają resztę tej soli.

Utlenienie roztworu żelazocyjanku potasowego możemy też przeprowadzić chlorem. Doprowadzamy gazowy chlor do mieszanego roztworu tak długo, aż roztwór nie daje błękitnego osadu z chlorkiem żelazowym, po czym zobojętniamy go węglanem potasowym, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji.

Otrzymywanie (II)

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 \longrightarrow 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$$

104 g żelazocyjanku potasowego rozpuszczamy w 800 ml wody, dodajemy 32 ml stężonego kwasu solnego, chłodzimy, mieszamy i powoli wkraplamy roztwór 14 g nadmanganianu potasowego w 1000 ml wody, aż próbka cieczy przestanie dawać niebieski osad z chlorkiem żelazowym, a zacznie natomiast przybierać brunatne zabarwienie. Roztwór zobojętniamy następnie węglanem potasowym (10—20 g) na papierek lakmusowy, sączymy i zagęszczamy do pojawienia się kryształów na łaźni wodnej, po czym odstawiamy na dobę do krystalizacji, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy trzykrotnie (po 10 ml) zimną wodą i suszymy na powietrzu. Wydajność 70—80 g. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy jeszcze nieco tej soli.

Analiza. 0,7 g żelazicyjanku potasowego rozpuszczamy w 50 ml wody, dodajemy 3 g jodku potasowego i 1,5 g siarczanu cynkowego, mieszamy i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 32,918 mg $K_3Fe(CN)_6$.

Żelazicyjanek nie powinien zawierać więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 10 mg% Cl, 5 mg% SO_4 i 25 mg% żelazocyjanku potasowego.

284. Cyjanian potasowy (*Kalium cyanicum*) KCNO

$M = 81{,}11$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,048. Jest trucizną. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie (I)

$$K_2CO_3 + 2CO(NH_2)_2 \longrightarrow 2KCNO + CO_2 + 2NH_3 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy drobno sproszkowaną mieszaninę 140 g bezwodnego węglanu potasowego i 160 g mocznika. Mieszaninę silnie podgrzewamy, z lekka mieszając. Proszek ten częściowo topi się (mocznik) i wydziela się z niego amoniak. Mieszanina zestala się i z powrotem topi na przejrzysty stop nie tworzący baniek. Bierzemy wówczas małą próbkę stopu, rozpuszczamy w wodzie i dodajemy azotanu barowego. Biały osad wskazuje na obecność węglanu; należy wówczas dodać jeszcze 1 g mocznika, mieszać, a gdy gazy przestaną się wydzielać, zbadać jeszcze raz stop na obecność węglanu. Jeżeli stop nie zawiera węglanów, wlewamy go do moździerza porcelanowego i proszkujemy. Otrzymujemy 148 g sproszkowanego stopu. Surowy cyjanian potasowy nadaje się do wielu syntez.

Produkt ten możemy oczyścić przez krystalizację. 100 g sproszkowanego cyjanianu mieszamy ze 100 ml wody ogrzanej do temp. 50°, aż prawie cały rozpuści się. Do roztworu dodajemy 20—40 kropel kwasu octowego do odczynu obojętnego na papierek fenoloftaleinowy. Ciepły roztwór sączymy; osad przemywamy 10 ml wody o temp. 50°. Do przesączu dodajemy 500 ml alkoholu, mieszamy i odstawiamy na noc do lodówki. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je alkoholem i suszymy w eksykatorze z tlenkiem barowym lub nadchloranem magnezowym w próżni, aby uniemożliwić hydrolizę tej soli. Wydajność 80 g.

Otrzymywanie (II)

$$K_4Fe(CN)_6 + 2K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 6KCNO + 2Cr_2O_3 + FeO + K_2O$$

250 g żelazocyjanku potasowego, pokruszonego na drobne kawałki, odwadniamy w suszarce w temp. 100° — 120° tak długo, aż da się on sproszkować na biały proszek. 200 g sproszkowanego, bezwodnego żelazocyjanku potasowego mieszamy ze 150 g sproszkowanego, stopionego dwuchromianu potaso-

wego. Mieszaninę wrzucamy małymi porcjami do miski żelaznej, dość silnie ogrzewanej palnikiem, tak aby każda wrzucona próbka zaraz zaczynała się żarzyć i spalała się szybko. Powstały czarny proszek nie powinien jednak się topić. Podczas spalania proszek ten mieszamy łyżką żelazną. Proszek ten jeszcze ciepły umieszczamy w kolbie z 900 ml 80%-owego etanolu i 100 ml absolutnego metanolu, zakładamy chłodnicę zwrotną i gotujemy przez dziesięć minut. Roztwór sączymy na gorąco i przesącz zaraz chłodzimy lodem. Wypadają kryształy cyjanianu potasowego, które odsączamy, a przesączem wygotowujemy znów osad przez dziesięć minut. Przesącz chłodzimy; odsączamy wydzielone kryształy. Powtarzamy tę czynność jeszcze cztery razy, aby wyciągnąć z osadu cyjanian potasowy. Otrzymany krystaliczny cyjanian przemywamy eterem i suszymy w próżni nad kwasem siarkowym. Wydajność 55—65 g.

Analiza. 0,2 g cyjanianu potasowego rozpuszczamy w 5 ml wody, dodajemy 40 ml 2%-owego kwasu solnego i odparowujemy do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszczamy w wodzie, zadajemy nadmiarem 30%-owego wodorotlenku potasowego i oddestylowujemy z mieszaniny amoniak do zlewki z 50 ml 0,1n kwasu solnego. Nadmiar kwasu solnego miareczkujemy 0,1n NaOH wobec czerwieni metylowej. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 8,111 mg KCNO.

285. Siarkocyjanek potasowy *(Kalium sulfocyanatum)* KCNS

[Rodanek potasowy (*Kalium rhodanatum*)]

$$M = 97{,}17$$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 1,886. Topi się w temp. 173,2°. Rozkłada się w temp. 500°. Rozpuszcza się w etanolu. W 100 ml acetonu w temp. 22° rozpuszcza się 20,75 g tej soli; w 100 g alkoholu amylowego — 0,18 g; w 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 177,2 g, a w 20° — 217 g.

Gęstość wodnych roztworów siarkocyjanku potasowego w temp. 18°

% KCNS	Gęstość	% KCNS	Gęstość	% KCNS	Gęstość
1	1,0035	14	1,0708	30	1,1618
2	1,0085	18	1,0927	40	1,2200
6	1,0288	22	1,1152	50	1,2849
10	1,0495	26	1,1382	60	1,3554
				70	1,4307

Otrzymywanie (I)

$$8KCN + S_8 \longrightarrow 8KCNS$$

W tyglu żelaznym umieszczamy mieszaninę 100 g sproszkowanego cyjanku potasowego z 50 g sproszkowanej siarki, po czym podgrzewamy ją i topimy,

aż powstanie jednolity stop i siarka zniknie zupełnie. Stop ochładzamy nieco i jeszcze ciepły rozpuszczamy w 150 ml wody. Roztwór sączymy i dodajemy do niego 20%-owego kwasu siarkowego do słabo kwaśnego odczynu. Z roztworu wytrąca się siarka, którą odsączamy, a przesącz zagęszczamy do $^1/_3$ pierwotnej objętości. Po ochłodzeniu wykrystalizowuje siarczan potasowy. Do roztworu dodajemy równą objętość 90%-owego alkoholu, aby strącić cały siarczan potasowy, który następnie odsączamy i przemywamy alkoholem. Po odparowaniu przesączu pozostaje siarkocyjanek potasowy, który oczyszczamy przez krystalizację z alkoholu. Wydajność około 100 g.

Otrzymywanie (II)

100 g sproszkowanego, bezwodnego żelazocyjanku potasowego mieszamy z 35 g suchego sproszkowanego cyjanku potasowego oraz z 70 g sproszkowanej siarki. Proszek ten stapiamy w tyglu szamotowym lub żelaznym, aż próbka stopu rozpuszczona w wodzie daje z chlorkiem żelazowym krwiste zabarwienie (lecz nie niebieski osad lub zielone zabarwienie). To krwiste zabarwienie wskazuje na to, że żelazocyjanek przeszedł w siarkocyjanek. Stop wylewamy na płytę stalową, po ochłodzeniu proszkujemy go, wygotowujemy pod chłodnicą zwrotną z alkoholem, sączymy, przesącz zagęszczamy oraz odstawiamy do krystalizacji na kilka dni w zamkniętym naczyniu w lodówce. Odsączamy kryształy i przemywamy niewielką ilością alkoholu. Przesącze używamy do wygotowywania osadu, aby wyciągnąć z niego cały siarkocyjanek. Po zagęszczeniu przesączów zbieramy nowe porcje kryształów. Otrzymane kryształy oczyszczamy przez krystalizację z alkoholu.

Analiza. 0,2 g siarkocyjanku potasowego rozpuszczamy w 20 ml wody, dodajemy 5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i 25 ml 0,1n azotanu srebrowego. Nadmiar azotanu srebrowego miareczkujemy 0,1n siarkocyjankiem amonowym wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 9,7164 mg KCNS.

Siarkocyjanek potasowy do analiz powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 1 mg% SO_4, 1 mg% S (siarczku), 0,1 mg% Fe, 1 mg% NH_4, 20 mg% Na i 0,8 mg% Pb (metali ciężkich). Powinien on rozpuszczać się we wrzącym etanolu w ilości 8% bez wytwarzania zmętnienia i osadu.

286. Octan potasowy *(Kalium aceticum)* CH_3CO_2K

$M = 98{,}12$

Własności. Tworzy bezbarwny, błyszczący proszek, silnie higroskopijny, o gęstości 1,8. Topi się w temp. 292°. Nie rozpuszcza się w eterze; rozpuszcza się w etanolu (33%). W 100 g etanolu w temp. 20° rozpuszcza się 253 g tej soli, w 31° — 286,3, a w 62° — 492 g.

Gęstość wodnych roztworów octanu potasowego w temp. 15°

Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%
1,050	9,90	1,085	16,60	1,120	22,99	1,155	29,19	1,190	35,27
1,055	10,88	1,090	17,53	1,125	23,88	1,160	30,07	1,195	36,13
1,060	11,85	1,095	18,46	1,130	24,77	1,165	30,95	1,200	36,99
1,065	12,81	1,100	19,38	1,135	25,66	1,170	31,81	1,205	37,84
1,070	13,77	1,105	20,29	1,140	26,55	1,175	32,68	1,210	38,69
1,075	14,72	1,110	21,19	1,145	27,43	1,180	33,53	1,215	39,53
1,080	15,66	1,115	22,09	1,150	28,31	1,185	34,41	1,220	40,37

Otrzymywanie (I)

$$CH_3CO_2H + KHCO_3 \longrightarrow CH_3CO_2K + CO_2 + H_2O$$

200 g lodowatego kwasu octowego mieszamy z 200 ml wody, podgrzewamy w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej, mieszamy i dodajemy 333 g dwuwęglanu potasowego. Gdy z roztworu przestanie wydzielać się dwutlenek węgla, sączymy go i odparowujemy do sucha. Podczas suszenia octan potasowy rozpryskuje się, trzeba więc go szybko mieszać szpatelką porcelanową. Otrzymujemy 316 g octanu potasowego. Wsypujemy go od razu do szczelnego słoika.

Analiza. Octan potasowy rozpuszczamy w bezwodnym kwasie octowym i miareczkujemy 0,1n $HClO_4$ wobec fioletu metylowego. 1 ml 0,1n $HClO_4$ odpowiada 9,812 mg CH_3CO_2K.

Wodny roztwór octanu potasowego powinien być obojętny względem fenoloftaleiny i nie powinien dawać reakcji na: SO_4, Ca, Zn, Cl, As i na metale ciężkie (Pb).

287. Szczawian jednopotasowy *(Kalium oxalicum monobasicum)*

$$HO_2CCO_2K \cdot H_2O$$

[Kwaśny szczawian potasowy (*Kalium bioxalicum*)]

$$M = 146{,}12$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,044. W wodzie daje odczyn kwaśny. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza 2,5 g C_2O_4KH, w 100° — 16,7 g.

Otrzymywanie

$$HOOCCOOH + KHCO_3 \longrightarrow HOOCCOOK + CO_2 + H_2O$$

W parownicy szklanej ogrzanej na łaźni wodnej umieszczamy roztwór 50,4 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 800 ml gorącej wody. Do gorącego roztworu dodajemy powoli 40 g dwuwęglanu potasowego. Po rozpuszczeniu tej soli otrzymany roztwór sączymy na gorąco i odstawiamy do kry-

stalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy w temp. 25—30°. Przesącze po zagęszczeniu dają nowe porcje tej soli. Wydajność 50—54 g.

Analiza. Kwaśny szczawian potasowy miareczkujemy 0,1n wodorotlenkiem potasowym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n KOH odpowiada 14,612 mg soli jednowodnej. Sól nie powinna zawierać: SO_4, Cl i metali ciężkich.

288. Dwuszczawian jednopotasowy *(Kalium tetraoxalicum)*

$$HO_2CCO_2H \cdot HO_2CCO_2K \cdot 2H_2O$$

$M = 254{,}15$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,836. W wodzie daje odczyn kwaśny. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. W 100 g wody w temp. 13° rozpuszcza się 1,8 g tej soli.

Otrzymywanie

$$2HO_2CCO_2H + KHCO_3 \longrightarrow HO_2CCO_2H \cdot HO_2CCO_2K + CO_2 + H_2O$$

Do parownicy porcelanowej, umieszczonej na łaźni wodnej, wlewamy gorący roztwór 50,4 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 800 ml wody, po czym go mieszamy i dodajemy powoli 20 g dwuwęglanu potasowego. Roztwór sączymy na gorąco, a następnie ochładzamy. Wydzielone kryształy przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy na powietrzu. Po zagęszkzeniu przesączów otrzymujemy więcej tej soli. Sól tę można oczyścić przez crystalizację z wody. Wydajność 90 g.

Analiza. 0,5 g dwuszczawianu jednopotasowego rozpuszczamy w 50 ml wody, podgrzewamy do wrzenia i miareczkujemy 0,2n KOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,2n KOH odpowiada 16,943 mg $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

0,25 g dwuszczawianu jednopotasowego rozpuszczamy w 25 ml wody, dodajemy 7 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$), ogrzewamy do temp. 60° i miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 6,3538 mg $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Sól ta, używana do analizy, powinna zawierać nie więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,5 mg% Cl, 20 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 2,5 mg% ogólnego azotu, 0,5 mg% Fe, 5 mg% Ca, 20 mg% Na i 1,5 mg% Pb (metali ciężkich).

289. Szczawian dwupotasowy *(Kalium oxalicum bibasicum)*

$$KO_2CCO_2K \cdot H_2O$$

$M = 184{,}22$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,08. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. W 100 g wody w temp. 16° rozpuszcza się 33 g tej soli.

Otrzymywanie

$$HO_2CCO_2H + 2KHCO_3 \longrightarrow KO_2CCO_2K + 2CO_2 + 2H_2O$$

Na łaźni wodnej w parownicy porcelanowej umieszczamy gorący roztwór 126 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 2000 ml wody. Do roztworu tego dodajemy powoli 200 g dwuwęglanu potasowego do reakcji obojętnej. Roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy i odstawiamy do krystalizacji na dobę. Wydzielone kryształy odsączamy, a przesącz zagęszczamy do ponownej krystalizacji. Sól tę suszymy na powietrzu.

Analiza. Szczawian dwupotasowy oznaczamy manganometrycznie, podobnie jak dwuszczawian jednopotasowy. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 9,116 mg $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$.

Roztwór wodny tej soli powinien być obojętny wobec fenoloftaleiny i nie powinien dawać reakcji na SO_4'', Cl' i Pb.

290. Winian jednopotasowy *(Kalium tartaricum monobasicum)*

$$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2K$$

[Kwaśny winian potasowy (*Kalium bitartaricum*); kamień winny (*Cremor tartari*)]

$$M = 188{,}14$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,956. W wodzie daje odczyn kwaśny. Nie rozpuszcza się w etanolu i kwasie octowym. W 100 g wody w temp. 18° rozpuszcza się 0,37 g tej soli, w 100° — 6,1 g.

Otrzymywanie (I)

$$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H + KHCO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2K + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej, umieszczonej na łaźni wodnej, rozpuszczamy na gorąco 300 g kwasu d-winowego. Do roztworu powoli dodajemy 200 g sproszkowanego dwuwęglanu potasowego, po czym ogrzewamy go tak długo, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla, a następnie ochładzamy, odsączamy wytrącony winian jednopotasowy, przemywamy go nieco zimną wodą i suszymy na powietrzu.

Otrzymywanie (II)

Surowy kamień winny wygotowujemy kilkakrotnie gorącą wodą, sącząc płyn za każdym razem, tak długo, aż woda nie będzie ekstrahowała z niego winianu jednopotasowego. Pozostały osad składa się z nierozpuszczalnego winianu wapniowego, który można przerobić na kwas winowy. Przesącze odbarwiamy węglem, a w razie potrzeby klarujemy dodając białka kurzego i ogrzewając płyn do wrzenia, po czym go sączymy; przesącz zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy surowy winian jednopotasowy.

Winian ten zawiera wapń; mimo to może być jednak używany do wielu syntez chemicznych.

Analiza. Winian jednopotasowy możemy miareczkować na gorąco w roztworze wodnym 0,1n NaOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n NaOH odpowiada 18,814 mg tej soli.

3 g tej soli prażymy w tyglu platynowym lub kwarcowym do spopielenia. Popiół rozpuszczamy w 30 ml wody i miareczkujemy 1n HCl wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 188,14 mg winianu jednopotasowego.

Winian jednopotasowy do analiz powinien zawierać najwyżej: 10 mg% części nierozpuszczalnych w amoniaku (1 : 3), 0,5 mg% Cl, 20 mg% SO_4, 5 mg% PO_4, 0,2 mg% Fe, 5 mg% Ca, 2 mg% NH_4, 30 mg% Na i 1 mg% Pb (metali ciężkich).

291. Ftalan jednopotasowy *(Kalium phthalicum monobasicum)* $o\text{-}HO_2CC_6H_4CO_2K$

$M = 204{,}14$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,636. W 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 10 g tej soli, w 100° — 33 g.

Otrzymywanie

$$2o\text{-}HO_2CC_6H_4CO_2H + K_2CO_3 \longrightarrow 2\ o\text{-}HO_2CC_6H_4CO_2K + CO_2 + H_2O$$

W parownicy szklanej umieszczamy 150 g świeżo destylowanego, sproszkowanego bezwodnika ftalowego i zalewamy go 500 ml gorącej wody. Roztwór podgrzewamy na łaźni wodnej, mieszamy i dodajemy powoli 71 g suchego węglanu potasowego, po czym gotujemy tak długo, aż powstanie przezroczysty roztwór. Roztwór ten sączymy na gorąco i szybko chłodzimy lodem oraz mieszamy szpatelką porcelanową. Ftalan jednopotasowy wytrąca się pod postacią drobnych kryształów, które odsączamy i przemywamy nieco zimną wodą. Sól tę można oczyścić przez krystalizację z podwójnej ilości wrzącej wody. Kryształy suszymy w temp. 120—130°. Wydajność około 100 g. Resztę tej soli możemy otrzymać przez zagęszczenie przesączów.

Analiza. 1 g ftalanu jednopotasowego rozpuszczamy w 50 ml wody oraz miareczkujemy 0,2n KOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,2n KOH odpowiada 40,827 mg $KC_8H_5O_4$.

Ftalan jednopotasowy powinien rozpuszczać się bez osadu w dwudziestokrotnej ilości wody. Sól ta suszona w temp. 115° może utracić do 0,5% swego ciężaru. Roztwór wodny soli nie powinien dawać wyraźnych reakcji na Cl', SO_4'' i Pb.

292. Krzemian potasowy *(Kalium silicicum)* K_2SiO_3

$M = 154{,}26$

Własności. Jest to szklista, bezbarwna masa. Topi się w temp. 976°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w wodzie. Czterokrzemian po-

tasowy $K_2Si_4O_9H_2O$ o $M = 352{,}46$ tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 2,417, topiące się (z rozkładem) w temp. 400°, rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w etanolu.

Gęstość wodnych roztworów krzemianu potasowego w temp. 20°

% K_2SiO_3	Gęstość	% K_2SiO_3	Gęstość	% K_2SiO_3	Gęstość
1	1,007	10	1,092	18	1,175
2	1,016	12	1,112	20	1,196
4	1,035	14	1,133	24	1,241
6	1,054	16	1,153	28	1,288

Otrzymywanie (I)

$$K_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow K_2SiO_3 + CO_2$$

Mieszaninę 21,8 g sproszkowanego kwarcu lub prażonej, wymytej kwasem solnym i kwasem azotowym, ziemi okrzemkowej z 50 g prażonego węglanu potasowego umieszczamy w parownicy platynowej (lub gorzej w tyglu porcelanowym) i stapiamy w piecu muflowym. Stapianie prowadzimy tak długo, aż ze stopu przestanie wydzielać się dwutlenek węgla i powstanie jednolity, przejrzysty stop. Stop wylewamy na płytę, po ochłodzeniu proszkujemy i przechowujemy w naczyniu szczelnie zamkniętym. Wydajność około 52 g.

Otrzymywanie (II)

300 g mielonego piasku kwarcowego, 200 g prażonego węglanu potasowego i 20 g mielonego węgla drzewnego stapiamy w tyglu żelaznym przez 5—6 godzin aż do powstania jednolitego przezroczystego stopu, który wlewamy do wody. Wodę ze stopem umieszczamy w autoklawie i podgrzewamy do temp. 110° przez 2—3 godzin tak, aż stop rozpuści się. Otrzymany roztwór pozostawiamy w zamkniętym naczyniu do osadzenia się części stałych. Przejrzysty płyn zlewamy znad osadu i zagęszczamy do gęstości 1,30—1,35. Zamiast węglanu potasowego można używać siarczanu potasowego. Stop po rozpuszczeniu w wodzie zawiera wtedy często siarczki, które usuwamy przez gotowanie płynu z opiłkami miedzianymi i przez sączenie.

Analiza. Krzemionkę w wodnym szkle potasowym oznaczamy metodą podaną przy krzemianie sodowym. Roztwór wodny tego szkła, po zakwaszeniu, nie powinien: wydzielać dwutlenku węgla, ciemnieć od siarkowodoru i octanu ołowiawego. Szkło to zmieszane z równą ilością alkoholu powinno dawać ziarnisty osad, lecz nie żywicowatą masę. Płyn nie powinien zawierać wolnego wodorotlenku potasowego, powinien więc odbarwiać się po dodaniu paru kropli 0,05n HCl wobec fenoloftaleiny.

293. Wapń *(Calcium)*

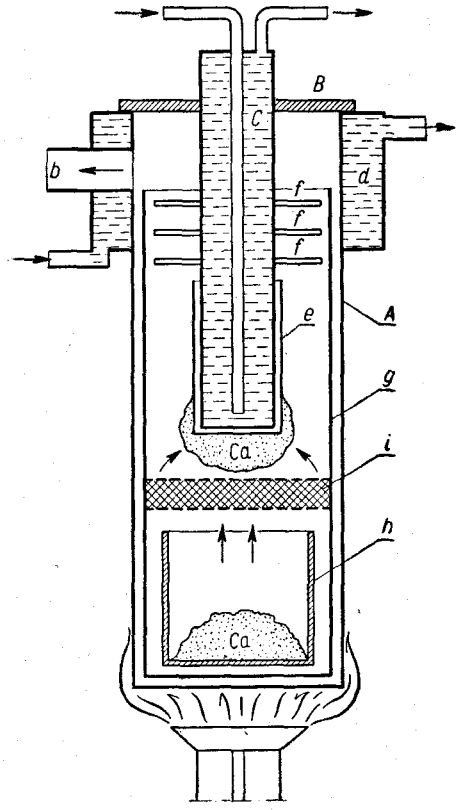
$A = 40{,}08$

Własności. Jest to srebrzystobiały metal, dość twardy, dający się łatwo wykuwać i wyciągać w druty; gęstość 1,55. Wapń topi się w temp. 810°, a w temp. 800° zapala się w tlenie i powietrzu. Wrze w temp. 1170°. Nie rozpuszcza się w benzenie i eterze. Pod wpływem wody i etanolu rozkłada się.

Otrzymywanie

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca + Cl_2$$

Wapń otrzymywany jest w przemyśle drogą elektrolizy stopionego bezwodnego chlorku wapniowego. Na niedużą skalę można go otrzymać przez elektrolizę w tyglu węglowym lub żelaznym (wyłożonym węglem) stopionej mieszaniny 100 g odwodnionego chlorku wapniowego i 16,5 g fluorku wapniowego. Mieszaninę stapiamy w temp. 660° i w tej temperaturze elektrolizujemy ją prądem około 20 woltów przy gęstości prądu na katodzie 100 amperów na cm^2. Jako katody używamy prętu żelaznego zanurzonego w tym stopie. Można też używać prętu grafitowego. Za anodę służy ściana tygla lub pręt grafitowy. Metaliczny wapń w pokaźnej ilości kilkunastu procent rozpuszcza się w elektrolicie, tak że odkładanie wapnia na katodzie następuje późno, po nasyceniu nim elektrolizowanego stopu. Odkłada się on grubą warstwą, którą zdejmujemy mechanicznie, wyjmując katodę ze stopu co pewien czas. Zużycie prądu na wytworzenie 10 g wapnia wynosi średnio około 0,36 kilowatogodziny.



Rys. 216. Sublimacja wapnia

Do elektrolizy można też użyć stopionego, bezwodnego chlorku wapniowego. Elektrolizę prowadzi się wtedy w temp. 780—800°, trzeba jednak pamiętać, że metal zapala się samorzutnie w powietrzu już w temp. 800°.

Metal otrzymany przez elektrolizę w zupełności nadaje się do celów tech-

nicznych. Nie nadaje się on jednak do wielu syntez chemicznych i musi być oczyszczony przez sublimację w wysokiej próżni. Do sublimacji wapnia służy aparat podany na rysunku 216. Aparat składa się z cylindrycznego żelaznego naczynia *A*, posiadającego z boku rurę *b*, połączoną z wysoką próżnią 10^{-3}—10^{-4} mmHg. W tym celu należy użyć dyfuzyjnej pompy rtęciowej. Górna część aparatu i rura do połączenia z próżnią są chłodzone wodą, przepływającą przez wężownicę z rurki miedzianej nawiniętej na górną część aparatu *d*. Cylinder zamknięty jest szczelną pokrywą *B* z żelaza, w środku której jest wtopiona żelazna chłodnica wodna *C*, na której gromadzi się sublimowany wapń. Na część dolną chłodnicy nakładana jest gilza z blachy stalowej *e*, na której właśnie zbiera się wapń. Po skończonej sublimacji gilzę zdejmujemy i mechanicznie usuwamy z niej wapń. W górnej części na chłodnicę nałożone są trzy krążki stalowe *f*, zatrzymujące pary wapnia i nie pozwalające na przenikanie ich do pompy próżniowej. Do wewnątrz cylindra jest włożona stalowa wkładka *g*, chroniąca jego ściany od niszczącego działania par wapnia. Na dnie wkładki umieszczamy tygiel stalowy *h* z opiłkami wapniowymi, które sublimujemy. Powyżej tygla w gilzę wkładamy filtr ze siatki stalowej *i*, służący do zatrzymywania stałych zanieczyszczeń porywanych parami wapnia. Dół cylindra *A*, w którym znajduje się sublimowany wapń, ogrzewany jest elektrycznie do temp. 750°.

Amalgamat wapniowy. Ogrzewamy 100 g rtęci do temp. 100° (najlepiej w atmosferze suchego dwutlenku węgla) i rozcieramy z 3 g świeżo otrzymanych opiłków wapniowych. Amalgamat można otrzymać też przez stapianie rtęci z wapniem w małych kawałkach w temp. 200—220° w atmosferze suchego dwutlenku węgla.

294. Wodorek wapniowy *(Calcium hydrogenatum)* CaH_2

$M = 42{,}10$

Własności. Jest to szarobiały proszek o gęstości 1,17. Rozkłada się na tworzące go pierwiastki w temp. 675°; rozkłada się również pod wpływem wody i alkoholi.

Otrzymywanie

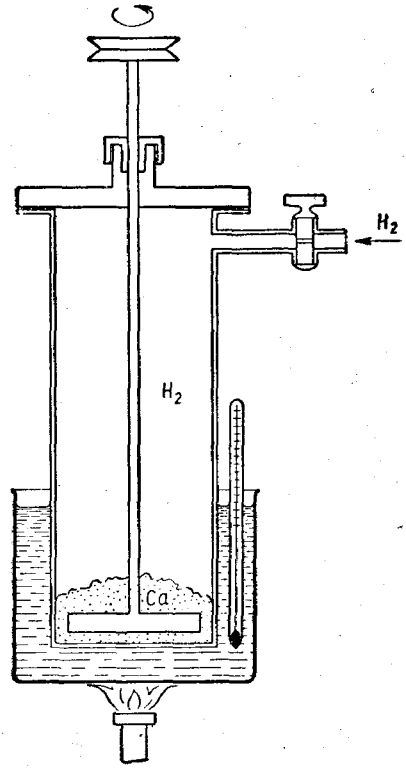
$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

W autoklawie żelaznym (rys. 217), zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, umieszczamy opiłki wapniowe. Aparat opróżniamy z powietrza i napełniamy go wodorem (osuszonym sodem metalicznym, nie zawierającym tlenu) pod nadciśnieniem 0,3—0,6 atmosfery. Znajdujący się na dnie autoklawu wapń

podgrzewamy elektrycznie do temp. 500°. Zachodzi egzotermiczna reakcja, przy czym wapń absorbuje wodór, który szybko doprowadzamy do aparatu. Otrzymujemy wtedy produkt zawierający 96—98% wodorku wapniowego. Gdy reakcja ustanie i wapń nie absorbuje więcej wodoru, puszczamy w ruch mieszadło, które łatwo teraz rozciera kruchy wodorek wapniowy na proszek, aparat ogrzewamy dalej w temp. 500° i doprowadzamy wodór pod nadciśnieniem 0,6 atmosfery dopóty, dopóki wapń go absorbuje. Aparat napełniony wodorem chłodzimy i wyjmujemy z niego 99,8%-owy wodorek wapniowy, który przechowujemy w szczelnym, zaparafinowanym słoiku.

Analiza. Wodorek wapniowy analizujemy podobnie jak wodorki sodu i litu. Oznaczamy ilość wodoru, który się wydziela z próbki po działaniu wody i oznaczamy acydymetrycznie ilość wytworzonego wodorotlenku wapniowego.

Z 4,2 g wodorku wapniowego powstaje 4,48 l wodoru w temp. 0° i pod ciśnieniem 760 mmHg. Na podstawie tych analiz obliczamy zawartość wodorku wapniowego, wapnia i zanieczyszczeń w danym preparacie.



Rys. 217. Otrzymywanie wodorku wapniowego

295. Tlenek wapniowy *(Calcium oxydatum)* CaO

$M = 56{,}08$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy lub biały proszek; współczynnik załamania światła 1,83; gęstość 3,4. Topi się w temp. 2572°. Ulatnia się w temp. 2850°. Nie rozpuszcza się w etanolu, metanolu i eterze. Z wodą tworzy wodorotlenek wapniowy.

Otrzymywanie (I)

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

W tyglu porcelanowym umieszczamy biały marmur w postaci kawałków wielkości grochu. Tygiel z marmurem ogrzewany w piecu muflowym w temp. 950—1000° tak długo, aż próbka wrzucona do 10%-owego kwasu solnego nie będzie już wydzielała gazowego dwutlenku węgla. Po ochłodzeniu tlenek wapnia umieszczamy w szczelnie zamkniętym naczyniu. Wydajność około 50% w stosunku do ciężaru marmuru.

Otrzymywanie (II)

$$Ca(NO_3)_2 \longrightarrow CaO + N_2O_3 + O_2$$

W tyglu porcelanowym prażymy suchy azotan wapniowy, dotąd aż przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu i aż próbka pozostałości przestanie dawać niebieskie zabarwienie ze stężonym kwasem siarkowym i dwufenyłaminą.

Do wielu syntez chemicznych możemy używać wapna palonego, zawierającego liczne zanieczyszczenia obok dużych ilości tlenku wapniowego.

Analiza. 0,25 g tlenku wapniowego rozpuszczamy w 100—200 ml 0,1n kwasu solnego. Nadmiar kwasu miareczkujemy 0,1n NaOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 2,804 mg CaO.

Dobry tlenek wapniowy powinien rozpuszczać się bez reszty w rozcieńczonym kwasie octowym. Roztwór taki z azotanem srebra powinien dawaćo palescencję (nie osad), również— z chlorkiem barowym; nie powinien on ciemnieć od siarkowodoru i z amoniakiem dawać lekki męt (Al). Tlenek wapniowy może co najwyżej zawierać 80 mg% SiO_2 i 4% wody (określanej przez wyprażenie tlenku).

296. Wodorotlenek wapniowy *(Calcium hydroxydatum)* $Ca(OH)_2$

$M = 74{,}10$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,08. W temp. 580° rozkłada się z wydzieleniem wody. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w roztworze chlorku amonowego. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 0,185 g $Ca(OH)_2$, a w 100° — 0,077 g.

Gęstość mleka wapiennego w temp. 15°

Ciężar 1 l	CaO w 1 l	% CaO	Ciężar 1l	CaO w 1l	% CaO
1007	7,5	0,74	1125	159	14,13
1014	16,5	1,64	1134	170	15,00
1022	26	2,54	1142	181	15,85
1029	36	3,54	1152	193	16,75
1037	46	4,43	1162	206	17,72
1045	56	5,36	1171	218	18,16
1052	65	6,18	1180	229	19,40
1060	75	7,08	1190	242	20,34
1067	84	7,87	1200	255	21,25
1075	94	8,74	1210	268	22,15
1083	104	9,60	1220	281	23,03
1091	115	10,54	1231	295	23,96
1100	126	11,45	1241	309	24,90
1108	137	12,35	1252	324	25,87
1116	148	13,26	1263	339	26,84

Otrzymywanie (I)

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 1000 g tlenku wapniowego i zalewamy go 400—500 g wody. Mieszanina nagrzewa się i rozpada na biały proszek. Proszek ten możemy suszyć w temp. 105—110°. Wydajność około 1300 g.

Otrzymywanie (II)

100 g tlenku wapniowego lasujemy, jak podano wyżej, 50 ml wody. Po zlasowaniu dodajemy wody do 1000 g. Otrzymujemy mleko wapienne.

Analiza. Wodorotlenek wapniowy miareczkujemy acidymetrycznie, jak podano przy tlenku wapniowym. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 3,705 mg $Ca(OH)_2$.

Wodorotlenek wapniowy może zawierać najwyżej 0,1% części nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym, ślady chlorków i siarczanów oraz ślady żelaza i glinu. Powinien rozpuszczać się w kwasie solnym bez wydzielania dwutlenku węgla.

297. Wapno barytowane *(Calcium hydroxydatum cum Bario hydroxydato)*

Własności. Jest to biały proszek lub grudki. Służy do pochłaniania dwutlenku węgla.

Otrzymywanie

800 g wodorotlenku wapniowego mieszamy z 200 g wodorotlenku barowego. Mieszaninę proszkujemy, dodajemy do niej 400 ml wody, mieszamy i odparowujemy na łaźni wodnej, po czym suszymy w temp. 140—150°.

298. Chlorek wapniowy *(Calcium chloratum)* $CaCl_2$

$M = 110{,}99$

Własności. Tworzy bezbarwne, silnie higroskopijne kryształy; współczynnik załamania światła 1,52; gęstość 2,152. Topi się w temp. 772°. Wrze powyżej temp. 1600°. Rozpuszcza się w etanolu i kwasie octowym. Z wody krystalizuje jako sól sześciowodna $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ o $M = 219{,}09$; sól ta tworzy bezbarwne, silnie higroskopijne kryształy o gęstości 1,68, topiące się we własnej wodzie krystalizacyjnej w temp. 29,92°; w temp. 30° traci cztery cząsteczki wody i przechodzi w $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, w temp. zaś 200° traci wszystką wodę krystalizacyjną.

Rozpuszczalność chlorku wapniowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	60°	70°	80°	90°	100°
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	279		536						
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	97,7				326				
$CaCl_2 \cdot H_2O$	76,8								249
$CaCl_2$	59,5	65	74,5	102	136,8	141,5	147	152,7	159

Gęstość wodnych roztworów chlorku wapniowego w temp. 20°

% $CaCl_2$	Gęstość	g w 1 l	% $CaCl_2$	Gęstość	g w 1 l	% $CaCl_2$	Gęstość	g w 1 l
1	1,0070	10,070	10	1,0835	108,350	20	1,1775	235,500
2	1,0148	20,296	12	1,1015	132,180	25	1,2284	307,100
4	1,0316	41,264	14	1,1198	156,772	28	1,2603	352,884
6	1,0486	62.916	16	1,1386	182,176	30	1,2816	384,480
8	1,0659	85,272	18	1,1578	208,404	35	1,3373	468,055
						40	1,3957	558,280

Otrzymywanie

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 100 g białego marmuru w postaci małych kawałków, zalewamy 5000 ml wody i powoli dodajemy 2000 g 38%-owego kwasu solnego. Marmur rozpuszcza się i wydziela się dwutlenek węgla. Roztwór ogrzewamy do usunięcia dwutlenku węgla, po czym zakwaszamy go kwasem solnym i dodajemy 1000 ml wody chlorowej, aby utlenić chlorek żelazawy do chlorku żelazowego (zamiast wody chlorowej możemy nasycać roztwór przez kilka minut chlorem) i dodajemy mleka wapiennego do odczynu słabo alkalicznego. Roztwór odstawiamy w ciepłym miejscu na noc w celu strącenia żelaza i glinu. Osad odsączamy, a przesącz zobojętniamy kwasem solnym, zagęszczamy go i odstawiamy w zamkniętym naczyniu na noc do lodówki. Następnie odsączamy krystaliczny sześciowodny chlorek wapniowy, po czym suszymy go przez wyciskanie bibułą.

Aby otrzymać dwuwodny chlorek wapniowy, roztwór odparowujemy do sucha w temp. 110—130° i suszymy go w temp. 130°—150°.

Bezwodny chlorek wapniowy otrzymujemy przez odparowanie do sucha wodnego roztworu chlorku wapniowego, zakwaszonego kwasem solnym i ogrzewanie go w temp. 150—200° przez parę godzin. Powstaje wtedy granulowany porowaty chlorek wapniowy reagujący alkalicznie. Aby otrzymać chlorek obojętny, umieszczamy go w butelce, którą napełniamy suchym chlorowodorem, odstawiamy butelkę zamkniętą korkiem szklanym na dobę i usuwamy z niej nadmiar chlorowodoru strumieniem suchego powietrza.

Granulowany, porowaty chlorek wapniowy do analizy ilościowej możemy odalkalizować również dwutlenkiem węgla. Przepuszczamy wówczas przez niego strumień suchego dwutlenku węgla i pozostawiamy w atmosferze tego gazu przez dobę, po czym usuwamy gaz strumieniem suchego powietrza.

Topiony chlorek wapniowy otrzymujemy przez stopienie suchego chlorku wapniowego w tyglu w temperaturze czerwonego żaru. Stop wylewamy na płytę i po ochłodzeniu kruszymy na małe kawałki.

Analiza. Chlor w chlorku wapniowym oznaczamy argentometrycznie miareczkując jego wodny roztwór azotanem srebrowym wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 5,50495 mg $CaCl_2$ lub 10,9545 mg $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Wapń oznacza się również, miareczkując zalkalizowany roztwór tej soli 0,1n roztworem kompleksonu o wzorze

$$NaO_2CCH_2(HO_2CCH_2)NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)CH_2CO_2Na$$

wobec mureksydu.

Krystaliczny sześciowodny chlorek wapniowy może zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w absolutnym etanolu, 4 mg% $Ca(OH)_2$, 4 mg% HCl, 5 mg% SO_4, 1 mg% PO_4, 1,5 mg% NO_3, 0,5 mg% Pb (metali ciężkich), 0,2 mg% Fe, 3 mg% Ba, 5 mg% NH_4, 0,1% magnezu i potasowców, 5 mg% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ i 0,1 mg% As.

Suchy granulowany chlorek wapniowy może zawierać najwyżej: 7 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 6 mg% $Ca(OH)_2$, 6 mg% HCl, 7 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 2 mg% NO_3, 0,7 mg% Pb, 0,3 mg% Fe, 3 mg% Ba, 7 mg% NH_4, 0,15% magnezu wraz z potasowcami, 7 mg% tlenków żelazowego i glinowego, 0,15 mg% As i wody 30%.

Stopiony chlorek wapniowy może zawierać 0,1% części rozpuszczalnych w eterze i 1% magnezu i potasowców.

299. Wapno chlorowane *(Calcaria chlorata)* $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$

Własności. Jest to biała masa, częściowo rozpuszczalna w wodzie, o woni chloru.

Otrzymywanie (I)

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \longrightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Mleko wapienne nasycamy gazowym chlorem, chłodząc płyn lodem. Otrzymany roztwór sączymy i odparowujemy do sucha w próżni w temperaturze do 50°.

Otrzymywanie (II)

W szklanym słoju lub w szklanym dzwonie umieszczamy wodorotlenek wapniowy w miskach szklanych lub porcelanowych, ustawionych jedna nad drugą tak, aby chlor łatwo mógł dostać się do dość cienkiej warstwy (2—7 cm) wodorotlenku wapniowego na miskach. Do naczynia tego doprowadzamy chlor dopóty, dopóki absorbuje go wodorotlenek, po czym pozostawiamy je w atmosferze chloru na dobę. Po upływie tego czasu ponownie napełniamy zbiornik chlorem, aż wapno nasyci się chlorem. Gdy wapno nie absorbuje chloru, usuwamy jego nadmiar suchym powietrzem.

Analiza. 0,5 g wapna chlorowanego rozcieramy z 50 ml wody, i umieszczamy w kolbce ze szklanym korkiem, po czym dodajemy 10 ml 10%-owego jodku potasowego i 20 kropli stężonego kwasu solnego. Wydzielony jod miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 3,55 mg czynnego chloru. Wapno chlorowane powinno zawierać najmniej 30% czynnego chloru; świeżo przyrządzone wapno chlorowane powinno go zawierać w ilości 35—40%.

W wapnie chlorowanym $CaCl_2$, $Ca(OCl)_2$, $Ca(ClO_3)_2$ i $Ca(OH)_2$ oznaczamy tak samo, jak odpowiednie związki w podchlorynie sodowym.

300. Bromek wapniowy *(Calcium bromatum)* $CaBr_2$

$M = 199{,}91$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 3,353. Topi się w temp. 765. Rozpuszcza się w etanolu i acetonie. Z wodą tworzy bezbarwne, higroskopijne hydraty: sól sześciowodną $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ o $M = 308{,}01$ (topi się we własnej wodzie krystalizacyjnej w temp. 38,2°; wrze w temp. 149—150°) i sól trójwodną $CaBr_2 \cdot 3H_2O$ o $M = 253{,}96$ (topi się w temp. 80,5°).

Rozpuszczalność w wodzie bromku wapniowego

[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	125	132	143				312
$CaBr_2 \cdot 3H_2O$				68,1	73,5	74,7	

Gęstość wodnych roztworów bromku wapniowego w temp. 20°

% $CaBr_2$	Gęstość	% $CaBr_2$	Gęstość	% $CaBr_2$	Gęstość
2	1,0152	12	1,1071	25	1,2499
4	1,0326	14	1,1272	30	1,3125
6	1,0504	16	1,1480	35	1,381
8	1,0688	18	1,1696	40	1,457
10	1,0877	20	1,1919	45	1,541
				50	1,635

Otrzymywanie (I)

$$CaCO_3 + 2HBr \longrightarrow CaBr_2 + CO_2 + H_2O$$

Umieszczamy w parownicy porcelanowej 1300 g 25%-owego kwasu bromowodorowego, mieszamy i dodajemy 200 g czystego węglanu wapniowego, aż nadmiar jego nie rozpuszcza się. Roztwór ogrzewamy do usunięcia z niego dwutlenku węgla, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu

odsączamy kryształy soli sześciowodnej i suszymy je szybko bibułą. Suchy bromek wapniowy otrzymujemy przez odparowanie roztworu na łaźni wodnej i suszenie w eksykatorze. Wydajność 400 g.

Sucha sól stopiona w tyglu porcelanowym i wylana na płytę porcelanową przechodzi w sól bezwodną.

Otrzymywanie (II)

$$3Br_2 + 2NH_4OH + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow 3CaBr_2 + N_2 + 8H_2O$$

170 g tlenku wapniowego lasujemy 1000 ml wody. Po ochłodzeniu dodajemy do powstałego mleka wapiennego 140—145 g 25%-owego amoniaku, mieszamy mechanicznie i powoli, chłodząc, wkraplamy 480 g bromu. Podczas dodawania bromu z roztworu wydziela się azot, a wodorotlenek wapniowy rozpuszcza się. Po odbarwieniu bromu (ewentualnie dodając nieco amoniaku) roztwór gotujemy godzinę, sączymy i zobojętniamy alkaliczny zwykle przesącz kwasem bromowodorowym, po czym zagęszczamy go do krystalizacji lub odparowujemy do sucha.

Otrzymywanie (III)

$$S + 3Br_2 + 4H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 6HBr;$$

$$6HBr + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow 3CaBr_2 + 6H_2O$$

100 g sproszkowanej siarki mieszamy i dodajemy do niej, chłodząc lodem, 1200 g bromu. Po dokładnym wymieszaniu powstałego roztworu dodajemy go powoli do mieszanego mechanicznie mleka wapiennego, otrzymanego z 700 g tlenku wapniowego i 5000 ml wody. Po zmieszaniu roztwór odstawiamy na parę dni. Odsączamy wydzielony gips. Przesącz zagęszczamy odsączając ciągle wytrącający się gips. Wreszcie płyn zagęszczamy do konsystencji syropu i odstawiamy do krystalizacji lub odparowujemy do sucha w celu otrzymania suchej soli.

Analiza. 0,2 g bromku wapniowego rozpuszczamy w 25 ml wody oraz miareczkujemy 0,1n $AgNO_3$ wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 9,9955 mg $CaBr_2$. Preparat nie powinien zawierać bromianu (żółte zabarwienie z rozcieńczonym kwasem siarkowym) i jodku (fioletowe zabarwienie z $FeCl_3$ i skrobią).

301. Jodek wapniowy *(Calcium jodatum)* CaJ_2

$M = 293{,}92$

Własności. Tworzy żółtawe, higroskopijne kryształy; gęstość 3,956. Topi się w temp. 575°. Wrze w temp. 718°. Rozpuszcza się w etanolu, metanolu i acetonie. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 182 g tej soli, w 100° —

426 g. Z wodą tworzy krystaliczną, higroskopijną sól sześciowodną $CaJ_2 \cdot 6H_2O$ o $M = 402{,}01$; topiącą się w temp. 42°, wrzącą w temp. 160°. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 757 g tej soli, w 30° — 1680 g.

Gęstość wodnych roztworów jodku wapniowego w temp. 20°

% CaJ_2	Gęstość	% CaJ_2	Gęstość	% CaJ_2	Gęstość
2	1,0150	12	1,1069	25	1,2530
4	1,0323	14	1,1273	30	1,3195
6	1,0500	16	1,1480	35	1,3928
8	1,0683	18	1,1703	40	1,4734
10	1,0873	20	1,1928		

Otrzymywanie (I)

$$CaCO_3 + 2HJ \longrightarrow CaJ_2 + CO_2 + H_2O$$

300—400 g 25%-owego kwasu jodowodorowego mieszamy na parownicy porcelanowej z 400 ml wody i dodajemy powoli 25 g czystego węglanu wapniowego. Roztwór podgrzewamy i gdy przestanie się z niego wydzielać dwutlenek węgla, sączymy go i odparowujemy do suchości na łaźni wodnej. Wydajność 70 g.

Jodek wapniowy można również krystalizować z rozcieńczonego etanolu lub z wody. Bezwodny jodek wapniowy otrzymuje się przez stopienie suchej soli w tyglu porcelanowym i odlanie stopu do foremek.

Otrzymywanie (II)

$$CaSO_3 + CaCO_3 + J_2 \longrightarrow CaJ_2 + CaSO_4 + CO_2$$

100 g siarczynu wapniowego i 400 ml wody ogrzewamy w kolbie do wrzenia, po czym dodajemy małymi porcjami, mieszając, 150—160 g sproszkowanego jodu, aż roztwór przyjmie żółte zabarwienie. Żółte zabarwienie roztworu usuwamy przez dodanie niewielkiej ilości siarczynu wapniowego. Następnie do wrzącego roztworu dodajemy porcjami 63 g czystego węglanu wapniowego i gotujemy tak długo, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla. Roztwór odstawiamy na kilka dni, odsączamy wytworzony osad gipsu i przemywamy go wodą. Przesącze zagęszczamy, odstawiamy na parę dni, odsączamy wytrącony gips, odparowujemy go do suchości (lub topimy pozostałość), wylewamy na płytę i proszkujemy po ochłodzeniu. Jodek wapniowy przechowujemy w ciemnym naczyniu, parafinujemy też zewnątrz korek naczynia.

Analiza. 0,2 g jodku wapniowego rozpuszczamy w 30 ml wody i miareczkujemy 0,1n azotanem srebra wobec chromianu potasowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 14,696 mg CaJ_2.

302. Fluorek wapniowy *(Calcium fluoratum)* CaF_2

$M = 78{,}08$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; współczynnik załamania światła 1,434; gęstość 3,180. Topi się w temp. 1360°. Rozpuszcza się w roztworach soli amonowych i kwasie fluorowodorowym. W 100 ml wody w temp. 18° rozpuszcza się 1,6 mg tej soli, w 26° — 1,7 mg.

Otrzymywanie (I)

$$CaCl_2 + 2NaF \longrightarrow CaF_2 + 2NaCl$$

Do wrzącego roztworu 147 g dwuwodnego chlorku wapniowego w 400 ml wody dodajemy małymi porcjami, mieszając, 84 g fluorku sodowego. Roztwór gotujemy i zakwaszamy kwasem solnym, po czym gotujemy, aż osad stanie się ziarnisty. Po ochłodzeniu osad odsączamy i przemywamy gorącą wodą tak długo, aż próbka przesączu nie powoduje zmętnienia roztworu azotanu srebrowego. Osad suszymy w temp. 130°.

Otrzymywanie (II)

$$CaCO_3 + 2HF \longrightarrow CaF_2 + CO_2 + H_2O$$

W platynowej parownicy gotujemy 100 g czystego węglanu wapniowego z 100 ml wody i powoli, mieszając, dodajemy 40%-owego czystego kwasu fluorowodorowego, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla. Mieszaninę sączymy na gorąco; osad przemywamy rozcieńczonym kwasem octowym, gorącą wodą i suszymy w temp. 300°.

303. Siarczek wapniowy *(Calcium sulfuratum)* CaS

$M = 72{,}14$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,8. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się trudno w wodzie (w 100 ml wody w temp. 15° rozpuszcza się 0,0121 g CaS).

Otrzymywanie (I)

$$CaSO_4 + 4C \longrightarrow CaS + 4CO$$

70 g mielonego, bezwodnego gipsu, 10—20 g mielonego węgla drzewnego i 2 g skrobi ziemniaczanej mieszamy i prażymy w tyglu szamotowym lub porcelanowym przez 1—2 godzin w jasnej czerwoności, aż próbka szarobiałej masy rozpuści się w ciepłym, rozcieńczonym kwasie solnym. Otrzymany techniczny siarczek wapniowy nadaje się do wielu syntez chemicznych.

Siarczek wapniowy można też otrzymać przez prażenie w tyglu 100 g bezwodnego gipsu, 18 g sproszkowanego węgla drzewnego i 25 g kalafonii w czerwoności przez 1—2 godzin. Otrzymaną masę proszkujemy i przechowujemy w dobrze zamkniętym naczyniu.

Otrzymywanie (II)

$$2CaCO_3 + 3S \longrightarrow 2CaS + 2CO_2 + SO_2$$

W zamkniętym tyglu porcelanowym prażymy mieszaninę 50 g suchego, czystego węglanu wapniowego i 48—60 g sproszkowanej siarki, aż przestaną wydzielać się gazy. Po ochłodzeniu zawartość tygla — surowy siarczek wapniowy — proszkujemy.

Analiza. Siarczek wapniowy otrzymywany tymi metodami zawsze zawiera gips, który oznaczamy przez rozpuszczenie próbki w ciepłym 10%-owym kwasie solnym, odsączenie, przemycie i wyprażenie nierozpuszczalnego osadu gipsu i zważenie go.

304. Wodorosiarczek wapniowy *(Calcium hydrosulfuratum)* $Ca(SH)_2$

$M = 106{,}7$

Wodną zawiesinę technicznego wodorosiarczku wapniowego otrzymujemy przez nasycenie siarkowodorem mleka wapiennego z 10 g wapna palonego i 100 ml wody. Mieszanina taka nadaje się do depilacji.

Przez prażenie w tyglu szamotowym sproszkowanej mieszaniny 50 g wapna palonego i 40 g siarki otrzymujemy masę zawierającą siarczek i wielosiarczki wapniowe. Masa ta roztarta z wodą daje masę depilacyjną.

305. Siarczyn wapniowy *(Calcium sulfurosum)* $CaSO_3 \cdot 2H_2O$

$M = 156{,}17$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. W temp. 100° traci dwie cząsteczki wody krystalizacyjnej. Rozpuszcza się bardzo trudno w wodzie (w 100 g wody w temp. 18° rozpuszcza się 4,3 mg tej soli).

Otrzymywanie (I)

$$CaCl_2 + Na_2SO_3 \longrightarrow CaSO_3 + 2NaCl$$

147 g dwuwodnego chlorku wapniowego rozpuszczamy w 300 ml wody i sączymy. Do roztworu tego, mieszając, dodajemy powoli przesączony uprzednio roztwór 252 g krystalicznego siarczynu sodowego w 800 ml wody. Powstaje biały osad. Po paru godzinach odsączamy go, przemywamy wodą i suszymy w temp. 110°.

Otrzymywanie (II)

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + H_2O$$

20 g tlenku wapniowego lasujemy 150 ml wody. Następnie połowę tego płynu nasycamy dwutlenkiem siarki tak długo, aż wydà on silną woń tego gazu. Powstaje rozpuszczalny wodorosiarczyn wapniowy. Dodajemy drugą połowę mleka wapiennego, mieszamy i odstawiamy w zamkniętym naczyniu na dwa—trzy dni, po czym sączymy i przemywamy osad siarczynu wapniowego.

Bardzo czysty siarczyn wapniowy możemy otrzymać przez nasycenie mleka wapiennego (lub zawiesiny 50 g czystego węglanu wapniowego w 150 ml wody) dwutlenkiem siarki, odsączenie płynu zawierającego wodorosiarczyn wapniowy, który pozostawiamy na parę dni w otwartym naczyniu na powietrzu. Wówczas z płynu ulotni się dwutlenek siarki i wytrąci się osad siarczynu wapniowego, który sączymy, myjemy i suszymy.

Analiza. Siarczyn wapniowy powinien rozpuszczać się w ciepłym $10^0/_0$-owym kwasie solnym bez pozostałości. Pozostałością tą jest zwykle gips, który odsączamy, przemywamy, prażymy i ważymy (oznaczenie $CaSO_4$).

Do 0,1 g siarczynu wapniowego, znajdującego się w kolbce ze szklanym korkiem, dodajemy 20 ml 0,1n roztworu jodu. Roztwór zamykamy korkiem, wytrząsamy i odstawiamy na godzinę, po czym miareczkujemy nadmiar jodu 0,1n tiosiarczanem wobec skrobi. 1 ml 0,1n J odpowiada 7,8065 mg $CaSO_3 \cdot 2H_2O$.

306. Dwusiarczyn wapniowy *(Calcium bisulfurosum)* $Ca(HSO_3)_2$

[Wodorosiarczyn wapniowy (*Calcium hydrosulfurosum*)]

$M = 202{,}22$

Własności. Znany jest tylko w roztworach wodnych, w których dość dobrze rozpuszcza się.

Otrzymywanie

$$Ca(OH)_2 + 2SO_2 \longrightarrow Ca(HSO_3)_2$$

Lasujemy 50—70 g tlenku wapniowego 1000 ml wody. Do powstałego mleka wapiennego doprowadzamy dwutlenek siarki tak długo, aż wodorotlenek rozpuści się, a roztwór będzie wydawał silną woń dwutlenku siarki. Roztwór następnie sączymy i przechowujemy w zaparafinowanych flaszkach.

Analiza. W roztworze dwusiarczynu wapniowego oznaczamy go jodometrycznie jak siarczyn wapniowy. 1 ml 0,1n J odpowiada 5,0555 mg $Ca(HSO_3)_2$.

307. Siarczan wapniowy *(Calcium sulfuricum)* $CaSO_4$

[Gips (*Gipsum*)]

$M = 136{,}14$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,96. Topi się w temp. 1193—1450°. Rozpuszcza się nieco w kwasach, glicerynie, roztworach soli

amonowych i tiosiarczanu sodowego. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 0,298 g tej soli, w 100° — 0,1619 g. Siarczan wapniowy tworzy z wodą sól dwuwodną $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ o $M = 172{,}17$ i o gęstości 2,32. Sól ta w temp. 128° traci 1,5 cząsteczki wody, a w temp. 163° przechodzi w sól bezwodną.

Otrzymywanie (I)

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2NaCl$$

147 g dwuwodnego chlorku wapniowego rozpuszczamy w 500 ml wody, sączymy i dodajemy, mieszając, przesączony uprzednio roztwór 322 g krystalicznego siarczanu sodowego w 800 ml gorącej wody. Otrzymany roztwór odstawiamy na dobę, po czym odsączamy krystaliczny osad siarczanu wapniowego i przemywamy go wodą tak długo, aż przesącz nie będzie już zawierał chlorków. Osad suszymy w temp. 30°.

Otrzymywanie (II)

Ogrzewamy gips w tyglu w temp. 120—130° dotąd, aż przestanie tracić wodę. Powstaje gips hydrauliczny. Gips prażymy w tyglu w temp. 180—200° (240°); przechodzi on w gips bezwodny używany do osuszania cieczy.

Analiza. Siarczan wapniowy do analiz nie powinien zawierać więcej niż: 20 mg% części nierozpuszczalnych na gorąco w mieszaninie 1 części kwasu solnego (1,124) z 3 częściami wody, 10 mg% H_2SO_4, 5 mg% Cl, 5 mg% NO_3, 5 mg% węglanów (CO_2), 2 mg% metali ciężkich (Pb), 1 mg% Fe, 0,2 mg% Mg i potasowców.

308. Amoniakalny chlorek wapniowy $CaCl_2 \cdot 2NH_3$

$M = 145{,}68$

Bezwodny, sproszkowany chlorek wapniowy umieszczamy w wieży absorpcyjnej i w ciągu 12—14 godzin nasycamy go powolnym strumieniem suchego amoniaku.

309. Azotan wapniowy *(Calcium nitricum)* $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

$M = 236{,}16$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 1,82. Topi się w temp. 42,7° (odmiana α) i w temp. 39,7° (odmiana β). Wrze w 132°. Ogrzany przechodzi w sól bezwodną o temp. topn. 561° i $d = 2{,}36$. Sól trójwodna $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ topi się w temp. 51,1°.

Sole te rozpuszczają się w etanolu, metanolu i acetonie.

Rozpuszczalność azotanu wapniowego
[w gramach na 100 g nasyconego roztworu]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	80°	100°
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	50,5	53,55	56,39	60,41	66,21			
$Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$					70,37	73,79		
$Ca(NO_3)_2$							78,2	78,43

Gęstość wodnych roztworów azotanu wapniowego w temp. 18°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
2	1,0137	20,274	14	1,1106	155,484	35	1,311	458,85
4	1,0291	41,164	16	1,1279	180,464	40	1,366	546,40
6	1,0448	62,676	18	1,1455	206,190	45	1,423	640,35
8	1,0608	84,864	20	1,1636	232,720	50	1,515	
10	1,0771	107,710	25	1,211	302,75	55	1,587	
12	1,0937	131,244	30	1,259	377,70	60	1,660	

Otrzymywanie

$$CaCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej, ogrzewanej na łaźni wodnej, zobojętniamy 504 g 25%-owego kwasu azotowego 100 g węglanu wapniowego. Roztwór gotujemy, sączymy, a przesącz zagęszczamy i odstawiamy na dobę w lodówce. Odsączamy wydzielone kryształy i suszymy je bibułą. Przesącz odparowujemy do suchości i suszymy pozostałość w temp. 140° w celu otrzymania soli bezwodnej.

310. Podfosforyn wapniowy *(Calcium hypophosphorosum)*

$$Ca(H_2PO_2)_2$$

$$M = 170{,}15$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozkłada się przy ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 15,4 g tej soli, w 100° — 12,5 g.

Otrzymywanie

$$8P + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$$

Lasujemy 240 g tlenku wapniowego 1200 ml wody. Otrzymane mleko wapienne gotujemy w kolbie i dodajemy małymi porcjami 40 g białego fosforu. Roztwór gotujemy kilka godzin (6—10), aby cały fosfor rozpuścił się. Co pewien czas dodajemy do roztworu wody, aby uzupełnić wodę wyparowaną. Następnie roztwór sączymy, a osad znów gotujemy z 800 ml wody

przez 3—4 godzin, po czym osad odsączamy i przemywamy 100—200 ml wody. Przesącze ogrzewamy w temp. 70—80° i nasycamy dwutlenkiem węgla do reakcji obojętnej. Odsączamy wytrącony węglan wapniowy, roztwór gotujemy, a w razie wytrącenia osadu znów go sączymy. Przesącze zagęszczamy do objętości 400 ml, sączymy na gorąco i zagęszczamy do krystalizacji, po czym odstawiamy w lodówce na dobę i odsączamy kryształy, które krystalizujemy z 3—4-krotnej ilości wody. Wydajność 36—44 g. Z przesączów możemy wytrącić resztę soli alkoholem.

Analiza. 0,03 g podfosforynu wapniowego rozpuszczamy w 10 ml wody i w kolbie ze szklanym korkiem zadajemy 50 ml roztworu bromku i bromianu potasowego (1,67 g $KBrO_3$ z 6 g KBr w 2 litrach wody), 50 ml wody i 10 ml 20%-owego kwasu siarkowego. Roztwór odstawiamy w ciemne miejsce w zakorkowanej kolbie na godzinę, po czym dodajemy 1 g jodku potasowego i po upływie 2 minut miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. Równocześnie wykonujemy ślepą próbę z samymi odczynnikami. Z różnicy oznaczeń znajdujemy ilość 0,1n roztworu bromu, która reagowała z podfosforynem. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 2,126 mg podfosforynu wapniowego.

Podfosforyn wapniowy nie powinien dawać wyraźnych reakcji na żelazo, siarczany, metale ciężkie, bar i arsen; powinien prawie bez zmętnienia rozpuszczać się w wodzie i nie dawać od razu osadu z octanem ołowianym (PO_3).

311. Ortofosforan trójwapniowy *(Calcium orthophosphoricum) tribasicum)* $Ca_3(PO_4)_2$

$M = 310{,}28$

Własności. Jest to bezpostaciowy biały proszek o gęstości 3,14. Topi się w temp. 1670°. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 ml wody w temp. 18° rozpuszcza się 2 mg tej soli.

Otrzymywanie

$$3CaCl_2 + 2Na_2NH_4PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy 100 g białego marmuru w kawałkach w 500 g 12,5%-owego kwasu solnego (aż roztwór wykazuje odczyn słabo kwaśny na lakmus), dodajemy 2 ml bromu i 1 g węglanu wapniowego, po czym gotujemy do zaniku woni bromu oraz sączymy.

Do roztworu tego dodajemy roztwór 360 g ortofosforanu dwusodowego w 1800 ml wody i 170 g 10%-owego amoniaku. Roztwór gotujemy do wrzenia, chłodzimy, zlewamy go z osadu, osad natomiast przemywamy wodą przez dekantację, odsączamy i ponownie przemywamy, aż płyn nie daje reakcji na chlorki z azotanem srebrowym. Przemyty osad suszymy w temp. 35—40°. Wydajność 275—300 g.

Analiza. 1 g ortofosforanu trójwapniowego rozpuszczamy w 30 ml 1n kwasu solnego, dodajemy wody do 200 ml i miareczkujemy nadmiar kwasu 1n KOH wobec zieleni bromokrezolowej. 1 ml 1n HCl odpowiada 77,57 mg $Ca_3(PO_4)_2$.

Czysty ortofosforan trójwapniowy powinien zawierać najwyżej: 15 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie solnym (1,124), 3 mg% Cl, 40 mg% ogólnego azotu, 9 mg% Pb (metali ciężkich), 5 mg% Fe, 50 mg% Mg i 0,2 mg% As.

312. Ortofosforan dwuwapniowy *(Calcium orthophosphoricum bibasicum)* $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

[Fosforan wapniowy (*Calcium phosphoricum*)]

$M = 172{,}14$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,306. Rozkłada się już w temp. 25°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w kwasach; słabo rozpuszcza się w wodzie (w 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 0,02 g tej soli).

Otrzymywanie

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 \longrightarrow CaHPO_4 + 2NaCl$$

40—50 g białego marmuru w kawałkach rozpuszczamy w 200 g 12,5%-owego kwasu solnego na gorąco. Roztwór sączymy i dodajemy 6 g wody chlorowej, do pojawienia się woni chloru. Gotujemy do zaniku woni chloru i dodajemy 2 g świeżo zlasowanego tlenku wapniowego, mieszamy i odstawiamy na godzinę w temp. 35—40°, aby wytrąciło się żelazo, mangan, glin i magnez. Płyn sączymy, ochładzamy i dodajemy 2 g kwasu fosforowego, a następnie przesączony uprzednio ciepły roztwór 122 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego w 600 ml wody, mieszając płyn energicznie. Mieszamy pół godziny, aż osad stanie się ziarnisty. Osad odsączamy i przemywamy wodą tak długo, aż przesącz przestanie dawać reakcję na chlorki, po czym wyciskamy go i suszymy w temp. 25—30°. Zamiast marmuru i kwasu solnego można użyć 38 g bezwodnego chlorku wapniowego.

Czysty ortofosforan dwuwapniowy prażony traci 25—26% swej wagi. Popiół po prażeniu po dodaniu azotanu srebrowego barwi się na biało (ortofosforan trójwapniowy na żółto). Związek ten powinien rozpuszczać się zupełnie w kwasie azotowym bez wydzielania przy tym gazu (węglany). Roztwór ten powinien dawać ślad reakcji na Cl, SO_4, Fe, Pb i As.

313. Ortofosforan jednowapniowy *(Calcium orthophosphoricum monobasicum)* $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$

[Kwaśny fosforan wapniowy (*Calcium phosphoricum acidum*)]

$M = 252{,}17$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 2,22. W temp. 100° traci jedną cząsteczkę wody krystalizacyjnej, a w temp. 200°

rozkłada się. Pod wpływem wody rozkłada się z wydzieleniem kwasu ortofosforowego i ortofosforanu dwuwapniowego, tworząc przezroczysty roztwór.

Otrzymywanie

$$2CaHPO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$$

600 g sproszkowanego popiołu kostnego rozcieramy na zawiesinę z 1200 ml wody oraz dodajemy powoli, mieszając, 500 g kwasu siarkowego stężonego i rozcieramy z wodą na papkę. Dodajemy nieco wody, aby się zrobiła rzadka papka, którą odstawiamy na dobę i rozcieńczamy wrzącą wodą. Roztwór sączymy, a osad dwukrotnie wygotowujemy wodą i odsączamy. Przezroczysty przesącz zagęszczamy do rzadkiego syropu. Płyn odstawiamy w lodówce dla wykrystalizowania gipsu, który odsączamy, a przesącz zagęszczamy do gęstego syropu i odstawiamy w ciepłym miejscu do krystalizacji ortofosforanu jednowapniowego, który odsączamy, wyciskamy i suszymy w eksykatorze.

Do otrzymywania tego związku można użyć prażonego, mielonego apatytu albo ortofosforanu dwuwapniowego.

Analiza. 1 g ortofosforanu jednowapniowego rozpuszczamy w 5 ml 1n kwasu solnego, rozcieńczamy 200 ml wody i miareczkujemy 1n KOH wobec oranżu metylowego. Następnie dodajemy 50 ml obojętnego 10%-owego chlorku wapniowego i miareczkujemy 1n KOH wobec fenoloftaleiny do barwy różowej.

Kolbę z płynem zamykamy i po godzinie miareczkujemy 1n KOH do barwy różowej. 1 ml KOH odpowiada 63,04 mg $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Ortofosforan jednowapniowy powinien zawierać najwyżej: 15 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie solnym, 2 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 15 mg% ogólnego azotu, 5 mg% Pb (metale ciężkie), 5 mg% Fe, 20 mg% Mg i 0,2 mg% As.

314. Ortoarsenian trójwapniowy *(Calcium orthoarsenicicum tribasicum)* $Ca_3(AsO_4)_2$

[Arsenian wapniowy (*Calcium arsenicicum*)]

$M = 398{,}1$

Własności. Jest to bezpostaciowy biały proszek. Rozpuszcza się trudno w wodzie.

Otrzymywanie

$$3CaCl_2 + 2(NH_4)_3AsO_4 \longrightarrow Ca_3(AsO_4)_2 + 6NH_4Cl$$

Do roztworu 44 g chlorku wapniowego w 200 ml wody dodajemy przesączony uprzednio roztwór 300 g 10%-owego kwasu arsenowego z 100 ml 10%-owego amoniaku. Po zmieszaniu otrzymany roztwór silnie alkalizujemy amoniakiem. Powstaje biały osad, który odsączamy i przemywamy wodą dopóty, dopóki przesącz daje reakcję na chlorki, po czym suszymy w temp. 30°.

315. Węglan wapniowy *(Calcium carbonicum praecipitatum)* $CaCO_3$

$M = 100{,}08$

Własności. Węglan wapniowy istnieje w kilku odmianach krystalicznych, a mianowicie jako: kalcyt o gęstości 2,93, aragonit o gęstości 2,711 i węglan wapniowy sześciowodny o wzorze $CaCO_3 \cdot 6H_2O$. Odmiany te w temp. 825° tracą dwutlenek węgla i przechodzą w tlenek wapniowy. W 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 14—15 mg węglanu wapniowego, w 75° — 18—19 mg. Związek ten rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach i w roztworze chlorku amonowego.

Otrzymywanie

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

W parownicy porcelanowej, ogrzewanej na łaźni wodnej, umieszczamy 400 g 38%-owego kwasu solnego i 1000 ml wody, po czym rozpuszczamy w tej mieszaninie 200 g białego marmuru w małych kawałkach. Płyn ogrzewamy do odpędzenia z niego dwutlenku węgla i do prawie całkowitego rozpuszczenia marmuru. Ochładzamy i dodajemy roztartą mieszaninę 10 g wapna chlorowanego w 200 ml wody i mieszamy parę godzin, aby utlenić sole żelazawe do żelazowych. Podgrzewamy następnie roztwór do temp. 80° i sączymy. Przesącz wytrącamy w temp. 60—70°, dodając roztwór 600 g węglanu sodowego w 2400 ml wody, tak aby płyn reagował alkalicznie. Zawartość parownicy mieszamy i odstawiamy do osadzenia się osadu na parę godzin. Osad odsączamy, przemywamy wodą przez dekantację, wyciskamy i suszymy w temp. 80—100°. Wydajność 180—190 g.

Zamiast marmuru i kwasu solnego można do syntezy tej użyć 220 g bezwodnego chlorku wapniowego rozpuszczonego w 800 ml wody.

Analiza. W węglanie wapniowym wapń oznaczamy przez rozpuszczenie $CaCO_3$ w 10%-owym kwasie solnym i miareczkowanie zalkalizowanego roztworu 0,1n kompleksonem wobec mureksydu. 1 ml 0,1n kompleksonu odpowiada 5,004 mg węglanu wapniowego.

Czysty węglan wapniowy nie powinien zawierać więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie solnym, 5 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 1 mg% PO_4, 1 mg% ogólnego azotu, 0,8 mg% Pb (metali ciężkich), 2 mg% Fe, 2 mg% Al, 5 mg% Ba, 0,3% magnezu i potasowców i 2 mg% Mg.

316. Octan wapniowy *(Calcium aceticum)* $Ca(O_2CCH_3)_2$

$M = 158{,}13$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozkłada się przy ogrzaniu. Rozpuszcza się nieznacznie w etanolu. Z wodą tworzy sól jednowodną i dwu-

wodną. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 37,4 g tej soli, w 10° — 36 g, w 20° — 34,7 g, w 30° — 33,8 g, w 40° — 33,2 g, w 60° — 32,7 g, w 90° — 31,1 g i w 100° — 29,7 g.

Gęstość wodnych roztworów octanu wapniowego w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0043	6	1,0331	12	1,0679	18	1,1029
2	1,0100	8	1,0447	14	1,0795	20	1,1146
4	1,0215	10	1,0563	16	1,0912	22	1,1263

Otrzymywanie

$$CaCO_3 + 2CH_3CO_2H \longrightarrow Ca(O_2CCH_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej, ogrzewanej na łaźni wodnej, umieszczamy 500 ml 33%-owego kwasu octowego i podgrzewając dodajemy 125 g czystego węglanu wapniowego. Roztwór ogrzewamy do wrzenia, sączymy na gorąco, osad przemywamy wodą, a przesącz zagęszczamy do krystalizacji i wstawiamy na dobę do lodówki, po czym odsączamy wydzielone kryształy. Przesącz zagęszczamy i zbieramy nowe porcje kryształów. Kryształy octanu wapniowego przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy w temp. 60°. Zawierają one 1 cząsteczkę wody krystalizacyjnej.

317. Szczawian wapniowy *(Calcium oxalicum)* $Ca(O_2C)_2$

$M = 128{,}08$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,2. Rozkłada się przy ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w kwasie octowym. Rozpuszcza się w kwasach mineralnych. W 100 g wody w temp. 13° rozpuszcza się 0,67 mg tej soli, w 95° — 1,4 mg.

Otrzymywanie

$$HO_2CCO_2H + CaCl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow Ca(O_2C)_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

W parownicy porcelanowej przygotowujemy przesączony uprzednio roztwór 222 g bezwodnego chlorku wapniowego w 600 ml wody. Wlewamy do niego przesączony gorący roztwór 252 g krystalicznego kwasu szczawiowego w wodzie. Po wymieszaniu dodajemy 640 ml 10%-owego amoniaku i płyn lekko zakwaszamy kwasem octowym. Wytrąca się biały szczawian wapniowy. Płyn odstawiamy do osadzenia się szczawianu wapniowego. Osad przemywamy przez dekantację wodą, odsączamy i ponownie przemywamy wodą, aż przesącz przestanie wykazywać obecność chlorów. Osad suszymy w temp. 120°.

Analiza. Szczawian wapniowy oznaczamy manganometrycznie, miareczkując go jako szczawian potasowy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 6,404 mg szczawianu wapniowego.

318. Wodorotlenek strontowy *(Strontium hydroxydatum)* $Sr(OH)_2$

$M = 121{,}65$

Własności. Jest to biały proszek, absorbujący wodę i dwutlenek węgla z powietrza; gęstość 3,625. Topi się w temp. 375°. Z wodą tworzy hydrat $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ o $M = 265{,}77$; gęstość 1,4. Hydrat ten traci wodę już w temp. 100°.

Rozpuszczalność w wodzie $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	15°	20°	30°	50°	70°	100°
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,91	1,23	1,46	1,74	2,57	5,46	11,16	47,71

Otrzymywanie (I)

$$Sr(NO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow Sr(OH)_2 + 2NaNO_3$$

W kolbie gotujemy 80 g wodorotlenku sodowego z 240 g wody. Do roztworu tego dodajemy wodorotlenku wapniowego otrzymanego ze zlasowania 20 g tlenku wapniowego z 40 g wody. Mieszaninę gotujemy godzinę i odstawiamy na noc, zamykając kolbę korkiem, do osadzenia się wodorotlenku wapniowego.

Po upływie tego czasu zlewamy ciecz znad osadu, a osad odsączamy przez lejek ze szkła porowatego i przemywamy go 50 ml wody. Do przesączu ogrzanego do wrzenia dodajemy 284 g krystalicznego azotanu strontowego w 400 ml wrzącej wody. Mieszaninę gotujemy do rozpuszczenia osadu i ochładzamy w zamkniętej kolbie. Krystalizuje ośmiowodny wodorotlenek strontowy, który odsączamy i przemywamy wodą z lodem, po czym suszymy w eksykatorze z wapnem palonym.

Związek ten topimy w tyglu srebrnym lub niklowym i wylewamy na płytę, chłodzimy i kruszymy na kawałki, które przechowujemy w zaparafinowanym słoiku.

Otrzymywanie (II)

$$SrSO_4 + 4C \longrightarrow SrS + 4CO;$$

$$SrS + CuO + H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2 + CuS$$

150 g sproszkowanego minerału celestynu mieszamy z 50 g sproszkowanego węgla drzewnego, umieszczamy w tyglu szamotowym, pokrywamy warstwą sproszkowanego węgla drzewnego, zamykamy pokrywką i prażymy w piecu muflowym w jasnym żarze (powyżej 1000°) przez godzinę, aż próbka

rozpuści się w rozcieńczonym kwasie solnym. Mieszaninę po ochłodzeniu proszkujemy i mieszamy w parownicy porcelanowej z 1000 ml wody. Płyn gotujemy i dodajemy drobno sproszkowanego tlenku miedziowego (otrzymanego przez wytrącenie na gorąco z roztworu siarczanu miedziowego wodorotlenkiem sodowym), aż odsączona próbka nie będzie już zawierała siarczku (nie będzie ciemnieć od octanu ołowiawego). Zwykle zużywamy 100—150 g tlenku miedziowego otrzymanego ze spalania miedzi albo nieco mniej tlenku wytrąconego. Gorący płyn sączymy, osad wygotowujemy z 100 ml wody i sączymy. Po ochłodzeniu z przesączów wytrąca się krystaliczny wodorotlenek strontowy, który odsączamy i przemywamy zimną wodą oraz suszymy nad wapnem palonym. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy jeszcze nieco tego związku.

Otrzymywanie (III)

$$SrCO_3 + 2C \longrightarrow SrO + 2CO;$$

$$SrO + H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2$$

150 g sproszkowanego minerału strontianitu mieszamy z 50 g sproszkowanego węgla drzewnego, umieszczamy w tyglu szamotowym, pokrywamy warstwą sproszkowanego węgla drzewnego, zamykamy przykrywką i prażymy w jasnym żarze w piecu muflowym przez godzinę, aż próbka mieszaniny nie będzie już dawała baniek dwutlenku węgla po zalaniu $10^0/_0$-owym kwasem solnym. Po ochłodzeniu wyjmujemy stop z tygla i wygotowujemy go wrzącą wodą, odsączając od osadu na gorąco. Po ochłodzeniu przesączów wytrąca się z nich krystaliczny wodorotlenek strontowy. Związek ten krystalizujemy z wody. Przesącze po zagęszczeniu dają resztę tego związku.

Analiza. 1 g wodorotlenku strontowego rozpuszczamy w 50 ml wrzącej wody i miareczkujemy 1n HCl wobec fenoloftaleiny. 1 ml 1n HCl odpowiada 60,825 mg $Sr(OH)_2$.

319. Chlorek strontowy *(Strontium chloratum)* $SrCl_2$

$M = 158{,}54$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,052. Topi się w temp. 873°. Rozpuszcza się trudno w etanolu i acetonie. Z wodą tworzy sól sześciowodną $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ o gęstości 1,93, która w temp. 60° traci cztery cząsteczki wody, a w temp. 100° — sześć cząsteczek wody. Sól ta rozpuszcza się w etanolu ($3{,}8^0/_0$ w temp. 6°).

Rozpuszczalność chlorku strontowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	100°
$SrCl_2$	43,5	47,7	52,9	58,7	65,3	72,4	81,8	85,9	90,5	100,8

Gęstość wodnych roztworów $SrCl_2$ w temp. 20°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
2	1,0161	8	1,0726	14	1,1341	20	1,2010
4	1,0344	10	1,0925	16	1,1558	25	1,260
6	1,0532	12	1,1130	18	1,1781	30	1,325
						35	1,396

Otrzymywanie (I)

$$SrCO_3 + 2HCl \longrightarrow SrCl_2 + CO_2 + H_2O$$

180 g zmielonego strontianitu dodajemy do roztworu 360 g 25%-owego kwasu solnego w 360 ml wody znajdującego się w parownicy porcelanowej, ogrzewanej na łaźni wodnej. Po rozpuszczeniu minerału roztwór sączymy, ochładzamy i doprowadzamy do niego gazowy chlor tak długo, aż roztwór zacznie wydzielać woń tego gazu. Płyn odstawiamy na dwie godziny w zamkniętej kolbie i wygotowujemy z niego nadmiar chloru. Dodajemy 20 g sproszkowanego strontianitu i gotujemy. Po zakończonej reakcji nadmiar minerału powinien znajdować się jeszcze w mieszaninie. Gdyby cały minerał rozpuścił się, należy go dodać więcej i gotować płyn, aby wytrącił zanieczyszczenia (Fe, Mg, Mn, Al). Płyn sączymy, zakwaszamy słabo kwasem solnym i zagęszczamy do krystalizacji. Roztwór wstawiamy na noc do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy. Przesącz zagęszczamy do nowej krystalizacji. Odsączone kryształy przemywamy nieco wodą z lodu i suszymy je w temp. 110° — jeśli chcemy otrzymać sól bezwodną; w temp. 40° — jeśli chcemy otrzymać kryształy sześciowodne. Sól oczyszczamy przez krystalizację z równej ilości wody. Wydajność 260—280 g.

Otrzymywanie (II)

$$SrS + 2HCl \longrightarrow SrCl_2 + H_2S$$

120 g surowego siarczku strontowego rozpuszczamy w 260 ml 38%-owego kwasu solnego i 300 ml wody ogrzewając mieszaninę na łaźni wodnej dopóty, dopóki nie rozpuści się osad i nie przestanie wydzielać się siarkowodór. Roztwór sączymy, gotujemy, aby wygnać resztki siarkowodoru i doprowadzamy chlor, aby płyn wydawał silną woń chloru. Odstawiamy na trzy godziny, wygotowujemy chlor i alkalizujemy płyn na gorąco wodorotlenkiem strontowym. Po ochłodzeniu odsączamy osad. Przesącz z lekka zakwaszamy kwasem solnym i zagęszczamy do krystalizacji. Otrzymany chlorek strontowy krystalizujemy raz jeszcze z wody.

Analiza. Chlor w chlorku strontowym oznaczamy 0,1n $AgNO_3$. 1 ml 0,1n roztworu $AgNO_3$ odpowiada 7,927 mg $SrCl_2$.

Roztwór chlorku strontowego nie powinien mętnieć zadany nasyconym roztworem siarczanu strontowego (Ba), nie powinien ciemnieć od siarkowodoru i nie powinien być obojętny na lakmus.

320. Siarczek strontowy *(Strontium sulfuratum)* SrS

$M = 119{,}69$

Własności. Tworzy białe lub szare, drobne kryształy; gęstość 3,7. Rozkłada się przy ogrzaniu z wodą. Rozpuszcza się nieco w etanolu; nie rozpuszcza się w acetonie.

Otrzymywanie

$$SrSO_4 + 4C \longrightarrow SrS + 4CO$$

W tyglu szamotowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 100 g minerału celestynu, 18 g węgla drzewnego i 25 kalafonii. Tygiel nakrywamy przykrywką i prażymy przez 1,5 godziny w czerwonym żarze w piecu muflowym. Po ochłodzeniu proszkujemy surowy siarczek strontowy i przechowujemy go w zamkniętym naczyniu. Siarczek strontowy powinien się rozpuszczać bez osadu w $10^0/_0$-owym kwasie solnym.

321. Azotan strontowy *(Strontium nitricum)* $Sr(NO_3)_2$

$M = 211{,}65$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,986; współczynnik załamania światła 1,567. Topi się w temp. 570°. Nie rozpuszcza się prawie w etanolu ($0{,}012^0/_0$); słabo rozpuszcza się w acetonie; nie rozpuszcza się w kwasie azotowym. Z wodą tworzy sól czterowodną $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ o $M = 283{,}71$ i gęstości 2,2.

Rozpuszczalność $Sr(NO_3)_2$ w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	107,9°
$Sr(NO_3)_2$	39,5	47,3	54,9	70,8	87,6	91,3	92,6	94	95,6	97,2	99	101,1	102,9

Gęstość wodnych roztworów $Sr(NO_3)_2$ w temp. 20°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
2	1,015	10	1,083	18	1,158	35	1,352
4	1,031	12	1,101	20	1,179	40	1,419
6	1,048	14	1,119	25	1,233		
8	1,065	16	1,138	30	1,290		

Otrzymywanie

$$SrCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Sr(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej ogrzewanej na łaźni wodnej umieszczamy 600 g 25%-owego kwasu azotowego i dodajemy powoli 180 g sproszkowanego strontianitu. Płyn gotujemy, sączymy i dodajemy jeszcze 20 g strontianitu, po czym znów gotujemy i alkalizujemy wodorotlenkiem strontowym. Odsączamy ciecz od osadu i zagęszczamy ją do krystalizacji, po czym odstawiamy w lodówce na noc i odsączamy wydzielone kryształy. Przesącz zagęszczamy i wytrącamy z niego azotan strontowy stężonym kwasem azotowym. Kryształy odsączamy przez lejek z płytką ze szkła porowatego i krystalizujemy z wody (ilość wody równa połowie ilości kryształów). Wydajność 200—220 g. Ze stężonych roztworów krystalizuje bezwodny azotan strontowy.

W podobny sposób otrzymuje się azotan strontowy z SrS.

Analiza. Stront w azotanie strontowym oznacza się grawimetrycznie strącając go jako siarczan, który odsączamy, przemywamy i prażymy. Ciężar siarczanu pomnożony przez 0,477 daje ciężar strontu.

Azotan strontowy powinien dawać wodny roztwór obojętny na lakmus, co najwyżej opalizujący po dodaniu azotanu srebrowego i kwasu azotowego, nie ciemniejący po nasyceniu siarkowodorem.

322. Węglan strontowy *(Strontium carbonicum)* $SrCO_3$

$M = 147{,}63$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,7. W temp. 1340° odszczepia dwutlenek węgla. Rozpuszcza się w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla (0,12%) i w roztworach soli amonowych. W 100 g wody w temp. 18° rozpuszcza się 1,1 mg tej soli, w 100° — 65 mg.

Otrzymywanie

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow SrCO_3 + 2NH_4Cl$$

1000 g chlorku strontowego i 100 g chlorku amonowego rozpuszczamy w 2000 ml wody. Roztwór alkalizujemy amoniakiem i sączymy, a następnie gotujemy i dodajemy do niego 1150 g węglanu amonowego w małych porcjach. Płyn gotujemy dopóty, dopóki wydziela się dwutlenek węgla. Po ochłodzeniu osad przemywamy wodą przez dekantację, sączymy i przemywamy wodą, aż przesącze przestaną mętnieć od azotanu srebrowego. Osad suszymy w temp. 60—100°. Zamiast węglanu amonowego do wytrącania węglanu strontowego można użyć krystalicznego węglanu sodowego w odpowiedniej ilości.

Analiza. 1 g węglanu strontowego rozpuszczamy w 50 ml wody i 15 ml 1n kwasu solnego. Nadmiar kwasu miareczkujemy 1n KOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 73,815 mg $SrCO_3$.

Węglan strontowy powinien odpowiadać normom węglanu barowego.

323. Tlenek barowy *(Barium oxydatum)* BaO

$M = 153{,}36$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 5,32—5,72. Topi się w temp. 1923°. Wrze w temp. 2000°. Nie rozpuszcza się w ciekłym amoniaku i acetonie; rozpuszcza się w etanolu. Rozkłada się pod wpływem wody do wodorotlenku barowego (w 100 g wody w temp. 80° rozpuszcza się 90,8 g, w 0° 1,5 g).

Otrzymywanie

$$2Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

200 g suchego azotanu barowego wrzucamy porcjami do tygla z glinki ogniotrwałej, ogrzanego w piecu muflowym do słabego czerwonego żaru. Masa pieni się i wydzielają się brunatne tlenki azotu. Po dodaniu całej ilości prażymy masę jeszcze dwie godziny w silnym żarze. Po ochłodzeniu szarą zawartość tygla kruszymy na kawałki usuwając zewnętrzną ciemną warstwę. Przechowujemy go w szczelnie zamkniętym naczyniu. Wydajność około 100 g.

Analiza. Tlenek barowy oznaczamy acydymetrycznie jako wodorotlenek barowy. Preparat nie powinien zawierać azotanów i azotynów (nie powinien niebieszczyć roztworu dwufenyloaminy w kwasie siarkowym).

324. Dwutlenek barowy *(Barium bioxydatum)* BaO_2

$M = 169{,}36$

Własności. Jest to biały lub szary, bezpostaciowy proszek; gęstość 4,96. Topi się w temp. 450°. W temp. 800° traci atom tlenu. Nie rozpuszcza się w acetonie i bardzo trudno rozpuszcza się w zimnej wodzie. Woda gorąca rozkłada go. Z wodą tworzy $BaO_2 \cdot 8H_2O$ o $M = 313{,}48$; związek ten traci wodę krystalizacyjną w temp. 100°.

Otrzymywanie (I)

$$2BaO + O_2 \longrightarrow 2BaO_2$$

W rurze ze szkła trudno topliwego umieszczamy 100 g tlenku barowego. Rurę z tlenkiem ważymy, po czym ogrzewamy do ciemnej czerwoności (500—600°) w piecu rurowym i przepuszczamy przez nią strumień czystego (bez CO_2), suchego powietrza lub tlenu (gazy osuszamy przepuszczając przez dwie płuczki ze stężonym kwasem siarkowym). Po upływie 2—3 godzin ogrzewania i nasycania tlenem rurę chłodzimy i ponownie ważymy. Jeśli przyrost wagi wynosi 10 g, reakcja jest zakończona, jeśli zaś nie, reakcję musimy prowadzić dalej. Po skończonej reakcji nadtlenek barowy wyjmujemy z rury, proszkujemy i przechowujemy w naczyniach szczelnie zamkniętych. Przy silniejszym ogrze-

waniu dwutlenek barowy przykleja się do ścian rury. Racjonalniej jest umieścić wewnątrz rury szklanej rurę z cienkiej blachy niklowej i w niej dopiero umieścić tlenek barowy. Można też użyć rury żelaznej; preparat jest wtedy zanieczyszczony żelazem, co nie szkodzi w wielu reakcjach. Dobry preparat powinien zawierać do 82% BaO_2 (reszta BaO).

Porowaty dwutlenek barowy otrzymuje się przez stapianie w piecu elektrycznym 88,5 części BaO, 10 części $Ba(NO_3)_2$ i 1,5 części węgla drzewnego.

Otrzymywanie (II)

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2O_2 \longrightarrow BaO_2 + 2NaNO_3$$

30 g krystalicznego azotanu barowego rozpuszczamy w 240 ml wody, sączymy, ochładzamy i dodajemy w temp. 8—10° zimny, uprzednio przesączony roztwór 28 g dwutlenku sodowego w 400 ml wody. Powstaje krystaliczny osad $BaO_2 \cdot 8H_2O$; który odsączamy, przemywamy zimną wodą oraz alkoholem i eterem, a następnie suszymy nad chlorkiem wapniowym w eksykatorze próżniowym.

$BaO_2 \cdot 8H_2O$ o $M = 313{,}48$ jest bezbarwnym, krystalicznym związkiem, słabo rozpuszczalnym w zimnej wodzie (0,168%), rozkładającym się w wodzie gorącej, nierozpuszczalnym w etanolu, acetonie i eterze. Sól tę można też otrzymać z bezwodnego dwutlenku barowego: w tym celu 30 g bezwodnego dwutlenku barowego proszkujemy i rozpuszczamy w temp. 0° (chłodząc lodem z solą) w 1400 ml 1%-owego kwasu solnego do reakcji słabo kwaśnej. Otrzymany roztwór sączymy i wlewamy 2000 ml wodnego, nasyconego roztworu wodorotlenku barowego ochłodzonego do temp. 0°. Wytrąca się krystaliczny osad, który odsączamy i przemywamy wodą chłodzoną lodem tak długo, aż przesącz przestanie niebieszczeć od wodnego roztworu kwasu chromowego, po czym przemywamy etanolem i suszymy w eksykatorze (lub w temp. 130°). Wydajność 25—35 g.

Analiza. W kolbce ze szklanym korkiem rozpuszczamy 5 g jodku potasowego w 50 ml wody i dodajemy 5 g kwasu winowego w 50 ml wody. Do mieszaniny dodajemy 1 g dwutlenku barowego, zamykamy kolbkę korkiem i mieszamy zawarty w niej płyn przez 5 minut. Następnie dodajemy 10 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$), znów mieszamy, odstawiamy zakorkowany płyn na pół godziny w ciemności i dodajemy wody do 250 ml. 50 ml tego płynu miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 8,468 mg BaO_2. Preparat powinien zawierać 85% BaO_2.

Dwutlenek barowy może zawierać najwyżej: 10 mg% Cl, 2 mg% ogólnego azotu, 10 mg% Fe, 1% wapnia i potasowców obliczonych jako siarczany oraz 1 mg% Pb metali ciężkich.

325. Wodorotlenek barowy *(Barium hydroxydatum)* $Ba(OH)_2$

$M = 171{,}37$

Własności. Jest to bezbarwna krystaliczna masa o gęstości 4,5. Topi się w temp. 780°. Rozpuszcza się trudno w etanolu. Z wodą tworzy krystaliczną sól ośmiowodną $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ o $M = 315{,}50$, o gęstości 2,18, topiącą

się we własnej wodzie krystalicznej w temp. 78° i wrzącą w temp. 103°. Hydrat ten traci wodę krystalizacyjną w wysokich temperaturach.

Rozpuszczalność wodorotlenku barowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$Ba(OH)_2$	1,67	2,48	3,89	5,59	8,22	13,12	20,94	48,71	101,4

Otrzymywanie (I)

$$BaCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Ba(OH)_2 + 2NaCl$$

1000 g chlorku barowego rozpuszczamy w 2000 ml gorącej wody, sączymy na gorąco i mieszamy z roztworem 340 g wodorotlenku sodowego w 840 ml wody. Otrzymany roztwór sączymy i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy, które dwukrotnie krystalizujemy z trzykrotnej ilości wrzącej wody. Sól ta, suszona w eksykatorze nad kwasem siarkowym, traci 7 cząsteczek wody. Wydajność soli ośmiowodnej 1000—1200 g.

Sól ośmiowodna stapiana w tyglu srebrnym w temperaturze czerwonego żaru (700—800°) przechodzi w sól bezwodną. Stop wylewamy na płytę, po ochłodzeniu proszkujemy go i przechowujemy w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Otrzymywanie (II)

$$BaO + H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2$$

Tlenek barowy gotujemy z pięcio-dziesięciokrotną ilością wody. Powstały roztwór sączymy na gorąco, ochładzamy i sączymy ośmiowodny wodorotlenek barowy, przemywamy go zimną wodą i oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Otrzymywanie (III)

$$BaS + CuO + H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + CuS$$

Siarczek barowy otrzymany ze 100 g siarczanu barowego gotujemy z 1000—1500 ml wody i dodajemy powoli sproszkowany tlenek miedziowy (wytrącony z roztworu siarczanu miedziowego wodorotlenkiem sodowym na gorąco, bądź otrzymany drogą prażenia zwykłego tlenku miedziowego, sproszkowanego i zwilżonego kwasem azotowym) tak długo, aż próbka przesączu nie da czarnego osadu z octanem ołowiawym. Ogółem dodajemy około 100—150 g tlenku miedziowego. Osad siarczku miedziowego odsączamy od płynu i przemywamy wrzącą wodą. Przesącze zagęszczamy do krystalizacji, ochładzamy je i sączymy wodorotlenek barowy, który oczyszczamy przez krystalizację z wody. Zamiast tlenku miedziowego można używać tlenku cynkowego.

Analiza. 3 g wodorotlenku barowego rozpuszczamy w 100 ml wygotowanej wody i miareczkujemy 1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 1n HCl odpowiada 157,75 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Do płynu tego dodajemy następnie oranżu metylowego i miareczkujemy tymże kwasem. 1 ml 1n kwasu odpowiada 98,68 mg $BaCO_3$.

Wodorotlenek barowy może zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym, 2 mg% Cl, 0,5 mg% S (siarczku), 0,5 mg% Fe, 0,1% wapnia i potasowców i 3% $BaCO_3$ oraz ślady strontu.

326. Chlorek barowy *(Barium chloratum)* $BaCl_2$

$M = 208{,}27$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,856. Nie rozpuszcza się w etanolu; trudno rozpuszcza się w kwasach solnym i azotowym. W temp. 925° kryształy jednoskośne przechodzą w odmianę sześcianową; topią się w temp. 962°; ulatniają się w temp. 1560°. Z wodą związek ten tworzy sól dwuwodną $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ o $M = 244{,}31$ i o gęstości 3,097; w temp. 113° traci wodę krystalizacyjną.

Rozpuszczalność chlorku barowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	100°
$BaCl_2$	31,6	33,3	35,7	38,2	40,7	43,6	46,4	49,4	52,4	58,8

Gęstość wodnych roztworów chlorku barowego w temp. 20°

% $BaCl_2$	Gęstość	g w 1 l	% $BaCl_2$	Gęstość	g w 1 l	% $BaCl_2$	Gęstość	g w 1 l
2	1,0159	20,318	10	1,0921	109,210	18	1,1793	212,274
4	1,0341	41,364	12	1,1128	133,536	20	1,2031	240,620
6	1,0528	63,168	14	1,1342	158,788	22	1,2277	270,094
8	1,0721	85,768	16	1,1564	185,024	24	1,2531	300,744
						26	1,2793	332,618

Otrzymywanie (I)

$$BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

900 g mielonego witerytu gotujemy w parownicy porcelanowej z 2750 g 12,5%-owego kwasu solnego. Do gorącego roztworu dodajemy wody chlorowej, aby utlenić żelazo do chlorku żelazowego, po czym dodajemy 100 g witerytu i ogrzewamy. Witeryt nie powinien się całkowicie rozpuścić, przy czym część jego powinna pozostać i absorbować zanieczyszczenia.

Roztwór sączymy, lekko zakwaszamy kwasem solnym i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy, przemywamy je nieco wodą ochłodzoną lodem i krystalizujemy z podwójnej ilości gorącej wody.

Wydajność 900—1000 g soli dwuwodnej. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy jeszcze nieco tej soli.

Otrzymywanie (II)

$$BaSO_4 + CaCl_2 + 4C \longrightarrow BaCl_2 + CaS + 4CO$$

W tyglu porcelanowym lub szamotowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 170 g chlorku wapniowego, 250 g barytu ($BaSO_4$) i 100 g węgla drzewnego. Tygiel zamykamy przykrywką i prażymy w temp. 900—1000° w piecu muflowym przez cztery godziny, aż próbka pozostałości rozpuści się w rozcieńczonym kwasie solnym. Po ochłodzeniu sproszkowaną pozostałość wygotowujemy w wodzie, sączymy, zakwaszamy kwasem solnym i zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłonięciu odsączamy kryształy i przemywamy nieco zimną wodą.

100 g chlorku barowego rozpuszczamy w 900 ml wody, sączymy i dodajemy równą objętość 25%-owego kwasu solnego. Wytrąca się czysty chlorek barowy, który odsączamy, przemywamy kwasem solnym i zimną wodą, a następnie krystalizujemy z wody.

Otrzymywanie (III)

$$BaS + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2S$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy 170 g technicznego siarczku barowego w 580—590 g 12%-owego kwasu solnego. Płyn podgrzewamy, aż przestanie się z niego wydzielać siarkowodór. Po ochłodzeniu sączymy i do cieczy wpuszczamy chlor, aż wydaje silną woń chloru. Płyn w zakorkowanej kolbie odstawiamy na parę godzin. Otrzymany roztwór gotujemy w celu odpędzenia chloru, neutralizujemy wodorotlenkiem barowym i dodajemy 10 g węglanu barowego, po czym gotujemy przez godzinę. Odsączamy osad, przesącz zagęszczamy do krystalizacji i sączymy po ochłodzeniu wydzielony chlorek barowy. Do przesączu doprowadzamy chlorowodór, który wytrąca znajdujący się w nim chlorek barowy. Chlorek barowy odsączamy po oziębieniu roztworu. Otrzymany chlorek barowy oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. Chlorek barowy oznaczamy argentometrycznie miareczkując roztwór wodny tej soli 0,1n $AgNO_3$. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 10,4135 mg $BaCl_2$.

Chlorek barowy może zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 4,5 mg% $Ba(OH)_2$, 4 mg% HCl, 2 mg% $NO_3 + ClO_3$, 0,1 mg% Fe, 1 mg% NH_4, 20 mg% Ca i potasowców jako siarczany oraz 0,25 mg% Pb (metale ciężkie).

327. Siarczek barowy *(Barium sulfuratum)* BaS

$M = 169{,}42$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,25. Nie rozpuszcza się w etanolu. Pod wpływem wody rozkłada się.

Otrzymywanie

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO$$

Tygiel szamotowy napełniamy sproszkowaną mieszaniną 100 g siarczanu barowego, 18 g węgla drzewnego i 25 g kalafonii, po czym nakrywamy go przykrywką i powoli podgrzewamy w piecu muflowym do jasnej czerwoności i w temperaturze tej ogrzewamy przez 1,5—2 godzin. Próbka powinna rozpuszczać się w rozcieńczonym kwasie solnym. Po ochłodzeniu zawartość tygla proszkujemy i przechowujemy w zamkniętym naczyniu.

Porowaty siarczek barowy do wyrobu siarkowodoru otrzymujemy przez zmieszanie 100 g sproszkowanego siarczanu barowego, 25 g sproszkowanego węgla kamiennego i 20 g sproszkowanej soli kuchennej. Mieszaninę tę zwilżamy wodą, wygniatamy, suszymy i prażymy w tyglu parę godzin w białym żarze.

Analiza. W kolbie ze szklanym szlifem umieszczamy roztwór 1,17 g siarczanu miedziowego w 50 ml wody, dodajemy do niego 1 g siarczku barowego, a następnie dodajemy kroplami 10 ml 30%-owego kwasu octowego. Kolbę zamykamy korkiem, wstrząsamy i odstawiamy na pół godziny. Roztwór sączymy (nie powinien dawać niebieskiego zabarwienia z amoniakiem). 1 g BaS wytrąca całkowicie miedź z 1,47 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1 g 80%-owego BaS z —1,17 g tej soli. Siarczek barowy powinien zawierać co najmniej 80% BaS.

328. Siarczan barowy *(Barium sulfuricum)* $BaSO_4$

$M = 233{,}42$

Własności. Tworzy bezbarwne, drobne kryształy; gęstość 4,5. Topi się w temp. 1580°. Rozpuszcza się bardzo trudno w wodzie (0,23 mg%), 3%-owym kwasie solnym i stężonym kwasie siarkowym (6 mg%).

Otrzymywanie

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

250 g krystalicznego chlorku barowego rozpuszczamy w 1000 ml wody, sączymy i powoli, mieszając, dodajemy około 650 g 16%-owego kwasu siarkowego, póki tworzy się biały osad. Osad przemywamy wodą przez dekantację tak długo, aż próbka przesączu nie zawiera chlorków, po czym suszymy go w temp. 100° i siejemy. Wydajność 220—230 g.

Analiza. 10 g siarczanu barowego, 10 ml kwasu octowego i 90 ml wody gotujemy i sączymy. Przesącz po odparowaniu nie powinien: pozostawiać pozostałości, dawać osadu lub zmętnienia z kwasem siarkowym (Ba) i z azotanem srebra (Cl), ciemnieć od H_2S. Wyciąg z siarczanu barowego kwasem azotowym nie powinien żółknąć ogrzany z mieszaniną molibdenową (PO_4), a wyciąg w stężonym kwasie solnym nie powinien ciemnieć od $SnCl_2$ (As).

329. Azotyn barowy *(Barium nitrosum)* $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$

$M = 247{,}39$

Własności. Tworzy bezbarwne lub żółtawe kryształy; gęstość 3,173. Rozkłada się w temp. 115°. Nie rozpuszcza się w acetonie; rozpuszcza się w etanolu (1,6%). W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 63 g tej soli, w 80° — 109,6 g.

Otrzymywanie

$$BaCl_2 + 2NaNO_2 \longrightarrow Ba(NO_2)_2 + 2NaCl$$

Do wrzącego roztworu 360 g azotynu sodowego w 1000 ml wody dodajemy porcjami sproszkowaną mieszaninę 360 g azotynu sodowego i 610 g krystalicznego chlorku barowego. Po dodaniu tych soli, z wrzącego roztworu wytrąca się chlorek sodowy, który odsączamy na gorąco. Przesącz chłodzimy powoli i po 12 godz odsączamy wydzielone kryształy azotynu barowego. Kryształy krystalizujemy z wody (na 100 g soli 30 g wody).

Analiza. W azotynie barowym azotyn oznaczamy podobnie jak w azotynie potasowym.

330. Azotan barowy *(Barium nitricum)* $Ba(NO_3)_2$

$M = 261{,}38$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,24; współczynnik załamania światła 1,572. Topi się w temp. 592°. Przy silnym ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu; trudno rozpuszcza się w kwasie azotowym.

Rozpuszczalność azotanu barowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$Ba(NO_3)_2$	5	7	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3	23,6	27	30,6	34,2

Gęstość wodnych roztworów azotanu barowego w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0072	6	1,0494
2	1,0151	8	1,0674
4	1,0320	10	1,0860

Otrzymywanie (I)

$$BaCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

900 g sproszkowanego i przesianego witerytu rozpuszczamy w 2400 g 25%-owego kwasu azotowego. Roztwór gotujemy godzinę, sączymy i do go-

rącego przesączu dodajemy 100 g witerytu, po czym mieszamy i gotujemy godzinę. W razie gdyby cały witeryt rozpuścił się, dodajemy nową porcję, aby część jego pozostała i zaabsorbowała zanieczyszczenia. Próbka przesączu nie powinna różowieć od siarkocyjanku amonowego (nie powinna zawierać żelaza).

Płyn sączymy, przesącz lekko zakwaszamy kwasem azotowym i zagęszczamy do krystalizacji, ochładzamy i odsączamy wydzielone kryształy, które przemywamy nieco zimną wodą. Kryształy oczyszczamy przez krystalizację z potrójnej ilości wrzącej wody. Wydajność 900—1000 g.

Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy jeszcze nieco tej soli. Azotan barowy można wytrącić ze stężonych roztworów wodnych przez dodanie kwasu azotowego.

Otrzymywanie (II)

$$BaS + 2HNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 + H_2S$$

W tyglu porcelanowym lub szamotowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 92 g barytu z 24 g węgla drzewnego. Mieszaninę tę zakrywamy warstwą sproszkowanego węgla drzewnego; tygiel zamykamy przykrywką i prażymy w piecu muflowym w czerwonym żarze przez 2 godz. Próbka zawartości tygla powinna rozpuszczać się w rozcieńczonym kwasie solnym. Po ochłodzeniu tygla wyjmujemy porowaty popiół, proszkujemy go i dodajemy do gorącego roztworu 50 g stężonego kwasu azotowego w 600 ml wody. Po rozpuszczeniu się osadu płyn gotujemy, aby usunąć siarkowodór, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji. Odsączamy kryształy, przemywamy je nieco wodą ochłodzoną lodem i suszymy w temp. 100°. Wydajność 90—100 g. Przesącze po zagęszczeniu dają jeszcze nieco tej soli.

Otrzymywanie (III)

$$BaCl_2 + 2NaNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$$

Mieszamy gorące, przesączone uprzednio roztwory 250 g chlorku barowego w 500 ml wody ze 190 g azotanu sodowego w 190 ml wody. Wydzielone kryształy oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. Azotan barowy nie powinien zawierać więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 4 mg% $Ba(OH)_2$, 3 mg% HNO_2, 0,3 mg% Cl, 0,25 mg% Fe, 0,5 mg% Pb (metale ciężkie), 50 mg% wapnia i potasowców jako siarczanów, 1 mg% NH_4 i śladów strontu.

331. Węglan barowy *(Barium carbonicum)* $BaCO_3$

$M = 197{,}36$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,43 (witeryt 3,75). Rozkłada się w temp. 1450°. Nie rozpuszcza się w etanolu i wodzie; rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach i roztworach chlorku amonowego.

Otrzymywanie (I)

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3 + 2NaCl$$

Do wrzącego, przesączonego uprzednio roztworu 500 g chlorku barowego w 5000 ml wody wlewamy powoli, mieszając, gorący roztwór 600 g węglanu sodowego w 5000 ml wody. Powstaje biały osad, który przemywamy przez dekantację gorącą wodą, aż przesącze nie zawierają chlorków. Osad odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w temp. 100—110°.

Czysty węglan barowy do analizy otrzymujemy w sposób podobny z gorącego roztworu 100 g czystego chlorku barowego w 3000 ml wody i z roztworu 200 g czystego węglanu amonowego, 500 g stężonego amoniaku w 3000 ml wody.

Otrzymywanie (II)

$$BaS + H_2O + CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2S$$

Surowy węglan barowy otrzymujemy przez nasycanie dwutlenkiem węgla wrzącej zawiesiny 100 g surowego siarczku barowego ze 100 ml wody, póki wydziela się siarkowodór. Powstały osad odsączamy i przemywamy gorącą wodą.

Analiza. 1 g węglanu barowego rozpuszczamy w 15 ml 1n HCl i 50 ml wody. Płyn miareczkujemy 1n KOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 98,68 mg $BaCO_3$.

Węglan barowy do analiz powinien zawierać najwyżej: 10 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie solnym, 2 mg% Cl, 3 mg% NO_3, 0,5 mg% S (siarczki), 1 mg% Pb (metale ciężkie), 1 mg% Fe, 30 mg% $Ba(OH)_2$, 0,1% wapnia i potasowców (jako siarczany) i ślady strontu.

332. Octan barowy *(Barium aceticum)* $Ba(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$

$M = 273{,}42$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,19 (bezwodny 2,47). Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się słabo w etanolu (1%). W 100 g wody w temp. 26° rozpuszcza się 76,4 g tej soli, w 70° — 74 g.

Otrzymywanie

$$BaCO_3 + 2CH_3CO_2H \longrightarrow Ba(O_2CCH_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 400 ml 30%-owego kwasu octowego i 400 ml wody, podgrzewamy na łaźni wodnej i dodajemy czystego węglanu barowego, póki ten rozpuszcza się (około 100—120 g). Roztwór gotujemy, sączymy na gorąco, a osad przemywamy gorącą wodą. Przesącze zakwaszamy kwasem octowym i zagęszczamy je do krystalizacji. Po ochłodzeniu octan barowy wytrącamy dodając alkoholu. Kryształy odsączamy i suszymy na powietrzu.

Analiza. Octan barowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 50 mg% kwasu octowego, 0,5 mg% Cl, 0,5 mg% PO_4, 1 mg% NO_3, 0,5 mg% Fe, 0,9 mg% Pb, 2 mg% Ca, 0,1% potasowców jako siarczany i 0,025% ciał redukujących $KMnO_4$, obliczonych jako HCO_2H.

333. Siarkocyjanek barowy *(Barium sulfocyanatum)* $Ba(CNS)_2 \cdot 2H_2O$

$M = 289{,}53$

Własności. Tworzy bezbarwne igły. Rozpuszcza się w etanolu (w 100 g etanolu w temp. 20° rozpuszcza się 35 g tego związku) i wodzie (w 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 43 g tego związku).

Otrzymywanie

$$Ba(OH)_2 + 2NH_4CNS \longrightarrow Ba(CNS)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 70 g krystalicznego wodorotlenku barowego, 30 g siarkocyjanku amonowego i 200 ml wody. Kolbę łączymy z chłodnicą, która z kolei połączona jest z odbieralnikiem i pompą wodną. Kolbę zamykamy korkiem kauczukowym z kapilarą doprowadzającą bańki powietrza do cieczy. Kolbę ogrzewamy na łaźni wodnej w temp. 80—90° i destylujemy amoniak i wodę pod ciśnieniem 142—284 mmHg. Płyn odparowujemy do gęstego syropu. Syrop ten nie powinien zawierać amoniaku (silnie zalkalizowany nie powinien wykazywać woni amoniaku). Syrop rozpuszczamy w 500 ml wody i nasycamy ten roztwór dwutlenkiem węgla na gorąco. Odsączamy wydzielony węglan barowy, przesącz odparowujemy do sucha w próżni, a pozostałość krystalizujemy z etanolu.

Analiza. Siarkocyjanek barowy oznaczamy argentometrycznie, podobnie jak siarkocyjanek potasowy. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 14,4765 mg $Ba(CNS)_2 \cdot 2H_2O$.

334. Magnez *(Magnesium)* Mg

$A = 24{,}32$

Własności. Srebrzystobiały, krystaliczny metal o gęstości 1,74. Topi się w temp. 651°. Wrze w temp. 1110°. Rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach z wytworzeniem soli; rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków potasowców i soli amonowych. Gorąca woda nieco nadżera go.

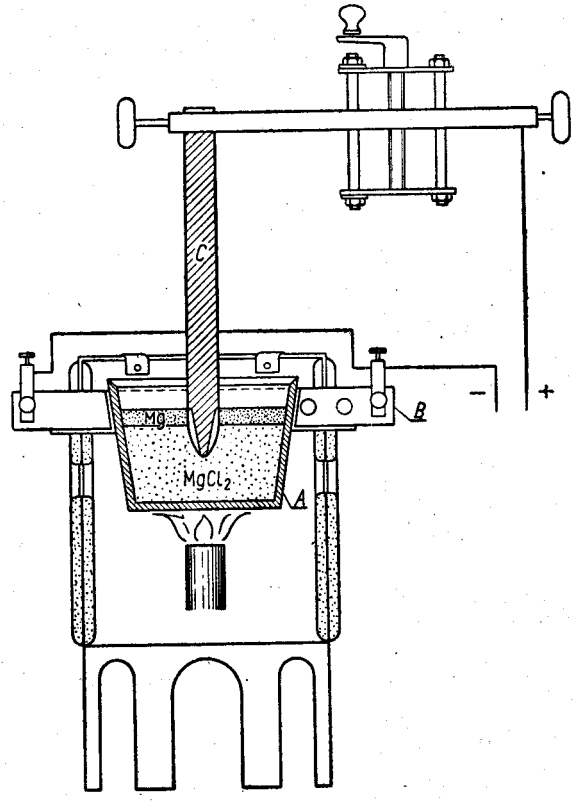
Otrzymywanie

$$MgCl_2 \longrightarrow Mg + Cl_2$$

Magnez otrzymuje się przez elektrolizę stopionego chlorku magnezowego. Aby obniżyć jego temperaturę topliwości, elektrolizuje się go w stopach

z chlorkami potasu i sodu. Zwykle w tym celu używany jest minerał karnalit o wzorze $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Minerał ten oczyszcza się przez parokrotną krystalizację z wody.

Minerał stapiamy w garnku z lanego żelaza. Wydziela się para wodna, masa gęstnieje i zastyga w końcu na suchy $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$, który proszkujemy (z 1,5 kg karnalitu otrzymuje się 1,2 kg tego związku). Proszek stapiamy w tyglu grafitowym w wyższej temperaturze. Wydziela się para wodna i stop



Rys. 218. Otrzymywanie magnezu

staje się przejrzysty. Dodajemy 1—2% sproszkowanego fluorytu i podgrzewamy masę do czerwonego żaru, po czym dodajemy do niej około 1% sproszkowanego węgla drzewnego i mieszamy prętem z prasowanego węgla elektrodowego, aż stop stanie się przezroczysty. Siarczany znajdujące się w karnalicie ulegają wtedy rozkładowi. Siarczany utrudniają wytwarzanie się magnezu podczas elektrolizy. Próbka stopu rozpuszczona w wodzie nie powinna teraz dawać zmętnienia z chlorkiem barowym. Gdy stop nie zawiera siarczanów, prażymy go w czerwonym żarze jeszcze przez godzinę, zbieramy szumowiny z powierzchni łyżką żelazną i wlewamy stop do elektrolizera.

Do elektrolizy (rys. 218) używamy lanego garnka żelaznego *A*. Garnek otaczamy blaszanym pojemnikiem cieplnym z palnikiem gazowym. Pojemność takiego piecyka powinna wynosić około 1 l, gdy elektrolizujemy 1 kg stopu. Wokół brzegu garnka *A* zaciśnięta jest śrubami gruba taśma miedziana *B* połączona z biegunem ujemnym prądnicy. W ten sposób ściany garnka żelaznego użyte są jako katoda elektrolizera.

Do stopu wprowadzamy regulowany, przy pomocy urządzenia śrubowego, gruby pręt *C* z węgla elektrodowego lub z grafitu połączony z biegunem dodatnim prądnicy. Podczas elektrolizy na katodzie tej wydziela się chlor. Stop ogrzewamy w temp. 700—750° (w czerwonym żarze) i elektrolizujemy go najpierw prądem 100 amperów przy napięciu na elektrodach około 8 wolt (przy elektrolizie 1 kg stopu). Po 10—20 min elektrolizy stop staje się przezroczysty; podnosimy wówczas natężenie prądu do 120—130 amperów i przepuszczamy przez stop 180—200 amperogodzin. Na powierzchni stopu zbiera się srebrzysty magnez, który zbieramy łyżeczką żelazną i wlewamy do żelaznego tygla. Po skończonej elektrolizie ze stopu wyjmujemy anodę węglową, stop mieszamy, aby zebrać magnez przyklejony do ścian elektrolizera; stop wylewamy na płytę żelazną. Po ochłodzeniu rozpuszczamy go w wodzie, aby zebrać znajdujące się w nim kulki magnezu. Magnez przemywamy wodą i alkoholem, topimy go w tyglu i odlewamy do form. Z odlanych bloczków magnezowych robimy na tokarni strużyny używane do reakcji. Po skończonej elektrolizie stopu otrzymujemy $^2/_3$ zawartego w nim magnezu; większej ilości czystego magnezu nie da się otrzymać. Wydajność prądu 50—58%. Gęstość 30—40 amperów na dcm^2 katody, napięcie prądu 5—8 woltów. Otrzymujemy metal o zawartości 99—99,9% czystego magnezu.

Czysty magnez można otrzymać przez destylację w atmosferze wodoru z retorty porcelanowej do porcelanowego odbieralnika. Otrzymywanie magnezu w laboratorium nie opłaca się.

Amalgamat magnezowy

Wióry magnezowe gotujemy 10 min w nasyconym roztworze chlorku rtęciowego w bezwodnym acetonie, po czym przemywamy acetonem i używamy do syntez.

Analiza. Zawartość magnezu w metalu oznaczamy gazometrycznie. Na rozdrobniony magnez działamy 10%-owym kwasem siarkowym i zbieramy wydzielony wodór w biurecie gazowej. Z objętości zebranego wodoru obliczamy zawartość magnezu w próbce.

335. Tlenek magnezowy *(Magnesium oxydatum)* MgO

$M = 40{,}32$

Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek o gęstości 3,65. Topi się w temp. 2800°. Nie rozpuszcza się w etanolu; prawie nie rozpuszcza

się w wodzie (0,6—0,8 mg%); rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach i roztworach soli amonowych.

Otrzymywanie

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

W tyglu szamotowym lub porcelanowym ugniatamy węglan magnezowy. Tygiel zamykamy przykrywką i prażymy w czerwonym żarze (530—570°), aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla i aż próbka wzięta z wnętrza tygla rozpuszcza się w 10%-owym kwasie siarkowym bez wytwarzania baniek dwutlenku węgla. Po ochłodzeniu biały proszek wyjmujemy z tygla i proszkujemy go dokładnie.

Analiza. 0,5 g tlenku magnezowego rozpuszczamy w 30 ml 1n HCl. Nadmiar kwasu miareczkujemy 1n KOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 20,16 mg MgO.

Tlenek magnezowy do analiz powinien zawierać najwyżej: 0,5% części rozpuszczalnych w gorącej wodzie, 5 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie solnym, 10% wody (straty wagi przy prażeniu), 10 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 2 mg% PO_4, 3 mg% NO_3 5 mg% Pb (metali ciężkich), 5 mg% Fe, 20 mg% Zn, 5 mg% Ba, 20 mg% Ca i 0,5 mg% As.

336. Wodorotlenek magnezowy *(Magnesium hydroxydatum)* $Mg(OH)_2$

$M = 58{,}34$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,4. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie.

Otrzymywanie (I)

$$MgCO_3 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + Na_2CO_3$$

125 g drobno sproszkowanego węglanu magnezowego i 500 ml wody mieszamy i dodajemy roztwór 30 g wodorotlenku sodowego w 400 ml wody. Roztwór mieszamy mechanicznie przez 15—30 min. Osad odwirowujemy lub odsączamy i przemywamy 2000 ml wody tak długo, aż po zakwaszeniu kwasem solnym przesącz nie daje baniek dwutlenku węgla.

Otrzymywanie (II)

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2$$

Gotujemy przez 20—30 min 30 g subtelnego proszku tlenku magnezowego z 750 ml wody. Osad odwirowujemy lub odsączamy i suszymy do temp. 50°.

Analiza. Związek ten analizujemy podobnie jak tlenek magnezowy.

Mieszanina magnezowa

100 g chlorku magnezowego oraz 140 g chlorku amonowego rozpuszczamy w 1500 ml wody, a następnie dodajemy 700 ml 10%-owego amoniaku i sączymy. Płyn ten służy do wytrącania fosforanów i arsenianów.

337. Dwutlenek magnezowy *(Magnesium peroxydatum)* MgO_2

$M = 56{,}32$

Własności. Handlowy dwutlenek magnezowy jest mieszaniną tlenku i dwutlenku magnezowego o różnej zawartości składników. Jest to biały proszek, prawie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny natomiast w kwasach.

Otrzymywanie (I)

$$MgSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Mg(OH)_2 + H_2O_2 = MgO_2 + 2H_2O$$

50 g siarczanu magnezowego krystalicznego rozpuszczamy w 2000 ml wody, ochładzamy lodem do temp. 0° i powoli, mieszając, dodajemy 100 g 30%-owego nadtlenku wodoru, a następnie 140 g 15%-owego roztworu wodorotlenku sodowego. Powstały biały osad szybko odsączamy lub lepiej odwirowujemy oraz przemywamy trzykrotnie wodą, suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze w próżni. Wydajność 18—20 g 25%-owego dwutlenku magnezowego.

Otrzymywanie (II)

$$MgO + H_2O_2 \longrightarrow MgO_2 + H_2O$$

80—100 g subtelnego tlenku magnezu rozrabiamy z wodą na papkę, ochładzamy lodem do temp. 0° i w tej temperaturze, mieszając, wkraplamy 120 g 30%-owego nadtlenku wodoru, uważając, aby z mieszaniny nie wydzielał się nadmiernie tlen. Mieszaninę odstawiamy na dobę w lodówce, sączymy, przemywamy nieco wodą powstały osad i suszymy go w eksykatorze w próżni.

Analiza. 1 g dwutlenku magnezowego rozpuszczamy w 10 ml wody i 10 ml 16%-owego kwasu siarkowego oraz dopełniamy do 100 ml wodą. Próbkę 10 ml tego płynu w kolbce ze szklanym korkiem zadajemy 5 ml 16%-owego kwasu siarkowego, 10 ml 10%-owego jodku potasowego, korkujemy, mieszamy i odstawiamy na $^1/_2$ godz w ciemnym miejscu. Następnie miareczkujemy wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym. 1 ml tiosiarczanu odpowiada 2,816 mg MgO_2. Preparat ten powinien również odpowiadać innym normom podanym przy tlenku magnezowym.

338. Chlorek magnezowy *(Magnesium chloratum)* $MgCl_2$

$M = 95{,}23$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,325. Topi się w temp. 712°. Wrze w temp. 1412°. Rozpuszcza się w etanolu (w 100 ml 50 g). Z wodą tworzy krystaliczną sól sześciowodną $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ o $M = 203{,}33$, silnie higroskopijną, o gęstości 1,56, rozkładającą się w temp. 118°.

Rozpuszczalność chlorku magnezowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	52,8	53,5	54,5	57,5	61	66	73

Gęstość wodnych roztworów $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w temp. 24°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
2	1,0069	18	1,0627	34	1,1212	50	1,1836	66	1,2513
4	1,0138	20	1,0698	36	1,1288	52	1,1918	68	1,2602
6	1,0207	22	1,0770	38	1,1364	54	1,2000	70	1,2692
8	1,0276	24	1,0842	40	1,1441	56	1,2083	72	1,2783
10	1,0345	26	1,0915	42	1,1519	58	1,2167	74	1,2875
12	1,0415	28	1,0988	44	1,1598	60	1,2252	76	1,2968
14	1,0475	30	1,1062	46	1,1677	62	1,2338	78	1,3063
16	1,0556	32	1,1137	48	1,1755	64	1,2425	80	1,3159

Otrzymywanie

$$MgCO_3 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + CO_2 + H_2O$$

300 g 25%-owego kwasu solnego i 150 ml wody mieszamy w parownicy porcelanowej, podgrzewamy i dodajemy ok. 90—100 g węglanu magnezowego, aby powstał lekko kwaśny roztwór. Do roztworu tego doprowadzamy chlor w niewielkim nadmiarze, odstawiamy na parę godzin, wygotowujemy chlor i dodajemy nadmiaru węglanu magnezowego i gotujemy przez godzinę, aby wytrącić zanieczyszczenia. Roztwór sączymy, z lekka zakwaszamy kwasem solnym i ciągle zakwaszając kwasem solnym zagęszczamy do ok. 200 ml tak, aby po ochłodzeniu płyn ściął się w krystaliczną masę, którą proszkujemy i przechowujemy w szczelnie zamkniętym naczyniu. Zagęszczony roztwór chlorku magnezowego można też poddać powolnej krystalizacji w eksykatorze nad stężonym kwasem siarkowym. Wydzielone kryształy odsączamy i suszymy w eksykatorze.

Chlorek magnezowy można w podobny sposób otrzymać ze sproszkowanego magnezytu, wygotowanego uprzednio wodą.

Bezwodny chlorek magnezowy otrzymujemy przez prażenie chlorku magnezowego z chlorkiem amonowym. Mieszamy równe ilości obu składników, dodajemy wody, odparowujemy do sucha i suszymy sproszkowaną sól w parownicy porcelanowej lub platynowej na ogniu tak, aby wydzielała się woda, ale nie ulatniał się chlorek amonowy (aż próbka tej soli ogrzana w probówce nie będzie dawać kropelek wody).

Odwodniony proszek umieszczamy w tyglu platynowym, zamykamy przykrywką i silnie prażymy, aby usunąć chlorek amonowy. Następnie stapiamy

go, wylewamy do gorącego moździerza porcelanowego, proszkujemy i ciepły jeszcze umieszczamy w szczelnie zakorkowanym (parafinowym) słoiku.

Analiza. 0,2 g chlorku magnezowego rozpuszczamy w 20 ml wody, dodajemy 5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i 25 ml 0,1n $AgNO_3$. Nadmiar azotanu srebra miareczkujemy 0,1n NH_4CNS po dodaniu 10 ml toluenu i roztworu siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 10,166 mg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Chlorek magnezowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,9 mg% HCl, 2 mg% SO_4, 1 mg% NO_3, 0,5 mg% PO_4, 0,5 mg% Fe, 0,5 mg% Pb (metale ciężkie), 5 mg% Zn, 2 mg% Ba, 5 mg% Ca, 1 mg% NH_4, 0,12% potasowców (jako siarczany), 0,05 mg% As. 1 g tej soli powinien się rozpuścić bez mętu w 5 ml 90%-owego etanolu.

339. Nadchloran magnezowy *(Magnesium perchloricum)* $Mg(ClO_4)_2$

$M = 223{,}23$

Własności. Jest to bezbarwny, silnie higroskopijny proszek o gęstości 2,6. Rozkłada się w temp. 251°. Rozpuszcza się bardzo dobrze w gorącej wodzie. W 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 49,9 g tej soli. Z wodą związek ten tworzy sól sześciowodną $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ o $M = 331{,}33$; gęstość 1,97; topi się w temp. 147°; sól ta w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu traci 3 cząsteczki wody; ogrzana w temp. 170° w strumieniu suchego powietrza traci prawie wszystkie cząsteczki wody, a w temp. 250° traci wszystkie cząsteczki wody.

Otrzymywanie

$$MgO + 2HClO_4 \longrightarrow Mg(ClO_4)_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej na łaźni wodnej umieszczamy 290 g 70%-owego kwasu nadchlorowego i 400 ml wody. Następnie powoli dodajemy 40 g tlenku magnezowego, podgrzewając roztwór z lekka. Po rozpuszczeniu się tlenku magnezowego dodajemy go jeszcze w niewielkiej ilości tak, aby kilka gramów tego związku pozostało nierozpuszczone. Roztwór gotujemy godzinę i sączymy na gorąco; przesącz zakwaszamy lekko $HClO_4$ i zagęszczamy go do krystalizacji, po czym ochładzamy kilka godzin lodem i odsączamy kryształy. Otrzymany przesącz zagęszczamy ponownie w celu otrzymania dalszych porcji tego związku. Otrzymaną sól sześciowodną oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Sól tę topimy w tyglu porcelanowym lub w parownicy porcelanowej i ogrzewamy, aż utraci większość wody krystalizacyjnej i zetnie się. Ściętą sól proszkujemy i ogrzewamy w rurze szklanej w strumieniu powietrza suszonego kwasem siarkowym i pięciotlenkiem fosforu w temp. 180—240°, aż powstanie sól bezwodna silniej wiążąca parę wodną niż pięciotlenek fosforu. Odwadnianie soli najlepiej prowadzić w próżni pod ciśnieniem 1—10 mmHg.

Analiza. 1 g nadchloranu magnezowego i 5 g azotynu sodowego proszkujemy, mieszamy i stapiamy w tyglu niklowym przez $^1/_2$ godz. Stop rozpuszczamy w 250 ml wody. Do analizy bierzemy 50 ml tego płynu, dodajemy 25 ml 0,1n $AgNO_3$ i 20 ml HNO_3 ($d = 1{,}15$) i ogrzewamy na łaźni wodnej do wydalenia tlenków azotu. Dodajemy roztwór nadmanganianu potasowego do barwy różowej i odbarwiamy go 10%-owym kwasem winowym. Nadmiar $AgNO_3$ miareczkujemy 0,1n NH_4CNS wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 11,161 mg $Mg(ClO_4)_2$. Sól używana do suszenia gazów powinna zawierać najmniej 83% nadchloranu magnezowego.

Nadchloran magnezowy w roztworze wodnym powinien być obojętny na lakmus i dawać słabe męty z azotanem srebra i chlorkiem barowym.

340. Azotan magnezowy *(Magnesium nitricum)* $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$M = 256{,}43$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 1,464. Topi się w temp. 95°. W temp. 330° traci 5 cząsteczek wody. Rozpuszcza się w gorącej i zimnej wodzie (w 100 g wody rozpuszcza się 200 g tej soli) oraz w etanolu.

Otrzymywanie

$$MgCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Dodajemy 363 g węglanu magnezowego do 1900 g 25%-owego kwasu azotowego podgrzewając z lekka tak, aby po rozpuszczeniu węglanu pozostało go jeszcze nieco nierozpuszczonego. Płyn gotujemy godzinę, sączymy na gorąco, lekko zakwaszamy HNO_3 i odparowujemy do sucha. Pozostałość po słabym zakwaszeniu kwasem azotowym krystalizujemy z małej ilości wody.

341. Ortofosforan magnezowy *(Magnesium orthophosphoricum)* $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$

[Fosforan magnezowy (*Magnesium phosphoricum*)]

$M = 246{,}46$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Nie rozpuszcza się w etanolu; słabo rozpuszcza się w wodzie (0,3%). Ogrzany w temp. 100° traci wodę krystalizacyjną i przechodzi w $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ o $M = 174{,}39$; są to bezbarwne kryształy o gęstości 2,1.

Otrzymywanie

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 \longrightarrow MgHPO_4 + Na_2SO_4$$

W temp. 8—12° wlewamy przesączony uprzednio roztwór 100 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego w 400 ml wody do przesączonego roztworu

60 g krystalicznego siarczanu magnezowego w 180 ml wody. Powstaje galaretowaty osad. Płyn odstawiamy na parę dni, aż osad przyjmie postać krystaliczną, odsączamy go, przemywamy wodą i suszymy na powietrzu. Aby otrzymać sól trójwodną, suszymy go w temp. 80—100°.

342. Siarczan magnezowy *(Magnesium sulfuricum)* $MgSO_4$

$M = 120{,}38$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,66. Topi się w temp. 1185°. Nie rozpuszcza się w acetonie; rozpuszcza się w glicerynie; rozpuszcza się nieco w etanolu i eterze (1,16%). Z wodą tworzy bezbarwną, krystaliczną sól siedmiowodną $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ o $M = 246{,}49$ i o gęstości 1,68, która rozpuszcza się w glicerynie i nieco — w etanolu. Sól ta w temp. 150° traci 6 cząsteczek wody i przechodzi w $MgSO_4 \cdot H_2O$ ($d = 2{,}57$), a w temp. 200°przechodzi w sól bezwodną.

Rozpuszczalność siarczanu magnezowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
$MgSO_4$	29,3	31,5	33,8	36,2	38,5	40,9	43,3	45,6	48,0	50,3	52,7

Temperatura	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°	105°	108,4°
$MgSO_4$	55	57,3	59,6	61,9	64,2	66,5	68,9	71,4	73,8	76,2	77,9

Gęstość wodnych roztworów siarczanu magnezowego w temp. 20°

% $MgSO_4$	Gęstość	g w 1 l	% $MgSO_4$	Gęstość	g w 1 l	% $MgSO_4$	Gęstość	g w 1 l
2	1,0186	20,372	10	1,1034	110,340	18	1,1955	215,190
4	1,0392	41,568	12	1,1256	135,172	20	1,2198	243,960
6	1,0602	63,612	14	1,1484	160,776	22	1,2447	273,834
8	1,0816	86,522	16	1,1717	187,472	24	1,2701	304,824
						26	1,2961	336,986

Otrzymywanie (I)

$$MgCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MgSO_4 + CO_2 + H_2O$$

843 g sproszkowanego minerału magnezytu rozpuszczamy na gorąco w 4900 g 20%-owego kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór sączymy, nasycamy chlorem do wyraźnej woni chloru, odstawiamy na dobę i dodajemy

nadmiaru tlenku magnezowego tak, aby część jego pozostała nierozpuszczona. Roztwór gotujemy godzinę, sączymy na gorąco i zagęszczamy do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy, a przesącz zagęszczamy do ponownej krystalizacji. Kryształy wyciskamy, przemywamy nieco zimną wodą i oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Kryształy siedmiowodnego siarczanu suszymy w suszarce w temp. 100° do straty 35—37% ich ciężaru; otrzymujemy $MgSO_4 \cdot 2H_2O$. Po suszeniu tych kryształów przez kilka godzin w temp. 200° otrzymujemy sól bezwodną.

Otrzymywanie (II)

Siarczan magnezowy można też otrzymać z prażonego, mielonego dolomitu. Proszek ten przemywamy wodą przez dekantację i określamy ilość 10%-owego kwasu solnego potrzebną do rozpuszczenia 100 g osadu.

1000 g osadu mieszamy przez kilka godzin z połową 10%-owego kwasu solnego potrzebną do rozpuszczenia go oraz odsączamy płyn od osadu. Przesącz składa się głównie z roztworu chlorku wapniowego, w skład osadu zaś wchodzi głównie węglan magnezowy. Osad ten przemywamy wodą, rozpuszczamy na gorąco w 20%-owym kwasie siarkowym, sączymy roztwór i do przesączu dodajemy wody chlorowej, aby utlenić sole żelazawe. Po kilku godzinach wygotowujemy chlor z roztworu i gotujemy z nadmiarem tlenku magnezowego. Odsączamy osad, zawierający zanieczyszczenia, od przesączu, który z lekka zakwaszamy kwasem siarkowym, i zagęszczamy do krystalizacji. Kryształy odsączamy i oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. Siarczan magnezowy do analiz nie powinien zawierać więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 2 mg% MgO, 5 mg% H_2SO_4, 0,3 mg% Cl, 0,5 mg% PO_4, 2 mg% NO_3, 0,9 mg% Pb (metale ciężkie), 0,1 mg% Fe, 0,5 mg% Mn, 5 mg% Zn, 5 mg% Ca, 10 mg% Na, 2 mg% NH_4 i 0,05 mg% As.

343. Zasadowy węglan magnezowy *(Magnesium carbonicum)*

$$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$$

$$M = 365{,}34$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,16. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,01—0,04%); rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach i roztworach soli amonowych.

Otrzymywanie (I)

$$4MgSO_4 + 4Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 4Na_2SO_4 + CO_2$$

Przesączony, gorący roztwór 100 g krystalicznego siarczanu magnezowego w 200 ml wody mieszamy z przesączonym, gorącym roztworem 120 g kry-

stalicznego węglanu sodowego w 200 ml wody. Mieszaninę odparowujemy do sucha na łaźni piaskowej. Pozostałość gotujemy dwukrotnie po $^1/_2$ godz z 400 ml wody, za każdym razem dekantując osad. Osad odsączamy, przemywamy wodą dopóty, dopóki przesącz daje reakcję na siarczany, suszymy w temp. 80—90° i proszkujemy. Wydajność 39—40 g ciężkiego węglanu magnezowego (*Magnesium carbonicum ponderosum*).

Otrzymywanie (II)

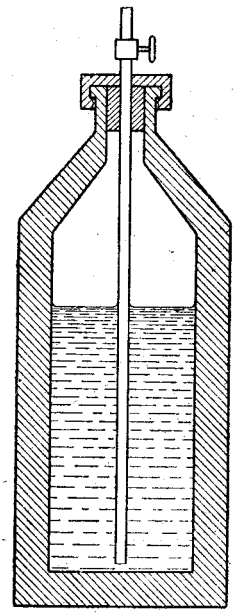
Przesączony roztwór 250 g krystalicznego siarczanu magnezowego w 2000 ml wody mieszamy z przesączonym roztworem 300 g krystalicznego węglanu sodowego w 2000 ml wody i otrzymaną mieszaninę gotujemy przez 15 min. Osad odsączamy przez worek lniany, przemywamy dokładnie wodą tak długo, aż przesącz nie zawiera siarczanów i suszymy w temp. 70°. Otrzymujemy lekki węglan magnezowy (*Magnesium carbonicum leve*).

Otrzymywanie (III)

$$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 5CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 4Mg(HCO_3)_2$$

$$4Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow 4MgCO_3 + 4CO_2 + 4H_2O$$

Do przesączonego roztworu 40 g krystalicznego siarczanu magnezowego w 500 ml wody dodajemy przesączony roztwór 50 g krystalicznego węglanu sodowego w 200 ml wody. Otrzymany roztwór ogrzewamy do wrzenia, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla, po czym wlewamy go do grubościennej butelki szklanej (np. syfonu od wody sodowej) zaopatrzonej w silne zamknięcie. Do płynu wpuszczamy, wstrząsając butelką, dwutlenek węgla przy nadciśnieniu trzech atmosfer (rys. 219). Płyn pozostawiamy pod ciśnieniem dwutlenku węgla przez kilkanaście godzin, wstrząsając butelką co pewien czas (dwutlenek węgla doprowadzamy z butli stalowej), aż osad rozpuści się i wytworzy się rozpuszczalny w wodzie $Mg(HCO_3)_2$. Roztwór ten szybko sączymy i pozostawiamy w krystalizatorze na powietrzu. Dwutlenek węgla powoli ulatnia się z płynu i wytrąca się $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, który odsączamy, przemywamy wodą i suszymy. Obojętny węglan magnezowy $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ jest bezbarwną, krystaliczną substancją o gęstości 1,85, rozkładającą się w temp. 165° i podczas gotowania z wodą. W 100 g zimnej wody w temp. 19° rozpuszcza się 0,152 g tej soli, w 100 g wody nasyconej dwutlenkiem węgla — 1,4 g.



Rys. 219. Otrzymywanie zasadowego węglanu magnezowego

Analiza. 0,5 g węglanu magnezowego po wyprażeniu pozostawia 0,2 g pozostałości. Odpowiada to 24% magnezu. 0,5 g węglanu magnezowego rozpuszczamy w 25 ml 1 n HCl

oraz miareczkujemy nadmiar kwasu 1n KOH wobec oranżu metylowego. 1ml 0,1n HCl odpowiada 12,16 mg Mg i 20,16 mg MgO.

Węglan magnezowy nie powinien zawierać więcej jak: 0,75% części rozpuszczalnych we wrzącej wodzie, 5 mg% części nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym, 5 mg% Cl, 3 mg% SO_4, 2 mg% NO_3, 1 mg% PO_4, 1 mg% Pb (metale ciężkie), 2 mg% Fe, 5 mg% Zn, 5 mg% Al, 1 mg% Ba i 50 mg% Ca.

344. Krzemiany magnezowe *(Magnesium silicicum)*

Krzemian magnezowy $MgSiO_3$ o $M = 100{,}38$ jest bezbarwnym ciałem krystalicznym o gęstości 3,28, topiącym się z rozkładem w temp. 1557°. Magnez tworzy dużo uwodnionych wielokrzemianów.

Talk (*Talcum*) $3MgSiO_3 \cdot H_2SiO_3$ stanowi bezbarwną, krystaliczną masę, w dotyku tłustą, o gęstości 2,7—2,8 i twardości 1,0—1,5, nierozpuszczalną w wodzie i zimnych kwasach, nieco rozpuszczalną (magnez) w gorącym, rozcieńczonym kwasie solnym. Prażony oddaje wodę.

Azbest (*Asbestum*) $2MgSiO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$. Tworzy białe, włókniste kryształy, topiące się w temp. 1550°, nierozpuszczalne w wodzie i zimnych kwasach. Kwasy gorące eks rahują z niego magnez, dając krzemionkę.

Otrzymywanie (I)

Do przesączonego roztworu 100 g krystalicznego siarczanu magnezowego w wodzie (1000 ml) dodajemy, mieszając, roztwór 60—65 g 35%-owego szkła wodnego w 1000 ml wody, aż przestanie wytrącać się biały, galaretowaty osad. Osad przemywamy przez dekantację wodą, odsączamy przez płótno i suszymy w temperaturze pokojowej.

Otrzymywanie (II)

Talk do celów analitycznych oczyszczamy przez gotowanie 100 g tej substancji z roztworem 10 ml stężonego kwasu solnego w 500 ml wody przez $^1/_2$ godz. Osad odsączamy i rozcieramy z roztworem 5 ml kwasu solnego w 500 ml wody, zagotowujemy i sączymy. Osad odsączamy, przemywamy gorącą wodą i suszymy.

Otrzymywanie (III)

Azbest do analiz otrzymujemy przez roztarcie długowłóknistej odmiany w wodzie na papkę, którą wygotowujemy parokrotnie w 5%-owym kwasie solnym, sączymy, po czym przemywamy wodą, stężonym kwasem azotowym i ponownie wodą.

345. Cynk *(Zincum)* Zn

$M = 65{,}38$

Własności. Tworzy srebrzysty, krystaliczny metal o gęstości 7,14. Topi się w temp. 419,4°. Wrze w temp. 907°. Nie rozpuszcza się w wodzie; roz-

puszcza się w kwasach nieorganicznych i kwasie octowym oraz w roztworach wodorotlenków potasowców z wytworzeniem odpowiednich związków chemicznych.

Oczyszczanie cynku

I. Czysty cynk można otrzymać przez destylację cynku handlowego w retorcie porcelanowej (przy użyciu porcelanowego odbieralnika) destylując go w strumieniu suchego wodoru. Najpierw oddestylowują zanieczyszczenia, a następnie cynk.

II. W porcelanowym lub żelaznym tyglu topimy 1000 g handlowego cynku i prętem żelaznym wciskamy w niego ok. 15 g suchego chlorku magnezowego lub 30 g chlorku amonowego reagujących przede wszystkim z zanieczyszczeniami. Zanieczyszczenia zbieramy łyżką żelazną. Stopiony cynk wlewamy do wody, aby otrzymać cynk granulowany pozbawiony arsenu. Cynk wylany na płaski talerz porcelanowy daje po ostygnięciu folię cynkową. Ogrzany do temp. 200° daje się rozbić na proszek w moździerzu żelaznym (ogrzanym do 200°).

III. 100 g cynku topimy z 25 g azotanu potasowego w tyglu porcelanowym. Cynk zapala się i przede wszystkim spalają się zanieczyszczenia. Po reakcji zdejmujemy szlakę i zlewamy czysty cynk, nie zawierający arsenu i żelaza.

Czysty cynk do analiz nie powinien zawierać więcej niż: 0,015 mg% As (oznaczony metodą Marsha), 6 mg% Fe (substancji redukujących nadmanganian potasowy) i 50 mg% Pb. Gazy powstające podczas działania na cynk kwasu siarkowego o $d=1{,}11$, wpuszczane do roztworu azotanu srebrowego, nie powinny wywoływać ściemnienia (P, S).

Pył cynkowy

Pył cynkowy otrzymywany jest w hutach drogą destylacji cynku. W pracowni dla demonstracji można go otrzymać przez prażenie w retorcie żelaznej, porcelanowej lub szamotowej mieszaniny 500 g tlenku cynkowego z 125 g sproszkowanego węgla drzewnego. Pary cynku wypływające z silnie prażonej retorty wpuszczamy do dużego odbieralnika żelaznego chłodzonego wodą. W odbieralniku gromadzi się pył cynkowy. Pył cynkowy powinien zawierać około 85% metalicznego cynku.

Analiza. W kolbie ze szklanym korkiem umieszczamy 0,5 g pyłu cynkowego, kilka perełek szklanych i zalewamy 15 ml roztworu jodanu potasowego (7,625 g w 150 ml wody) i 50 ml roztworu wodorotlenku sodowego (30 g w 100 ml wody). Kolbę zamykamy, wytrząsamy przez 5 min i dopełniamy wodą do 500 ml. Próbkę 100 ml tego roztworu umieszczamy w aparacie do destylacji jodu (o szklanych szlifach), dodajemy 50 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i w strumieniu dwutlenku węgla destylujemy wydzielony jod do 20%-owego roztworu jodku potasowego (10—20 ml). Destylacja trwa 20 min. Oddestylowany jod miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 16,345 mg Zn.

Łatwiej, lecz mniej dokładnie, można oznaczać cynk w pyle w sposób następujący. W kolbie ze szklanym korkiem umieszczamy 0,5 g pyłu cynkowego, kilka perełek szklanych i 25 ml roztworu jodu (12,7 g J, 25 g KJ w 100 ml wody). Kolbę zamykamy korkiem i odstawiamy na $^1/_2$ godz, często wytrząsając. Do roztworu dodajemy kwasu octowego, aby stał się przezroczysty i nadmiar jodu miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. Równocześnie wykonujemy ślepą próbę na odczynniki. 1 ml 0,1n roztworu jodu wiążącego się z cynkiem odpowiada 3,269 mg Zn. Metoda ta daje zbyt wysokie wyniki przy dużej zawartości ołowiu w pyle cynkowym.

1 g pyłu cynkowego, 2 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) i 13 ml wody rozpuszczamy na łaźni wodnej. Roztwór przenosimy do aparatu Kjeldahla, dodajemy 180 ml wody, 1 g sproszkowanego stopu Devarda, 10 ml wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}3$), odstawiamy na godzinę i destylujemy do 5 ml 0,1n kwasu siarkowego i 15 ml wody. Oddestylowujemy 75 ml roztworu. W roztworze tym oznaczamy amoniak kolorymetrycznie odczynnikiem Nesslera.

Pył cynkowy powinien zawierać nie więcej niż 4 mg% ogólnego azotu.

Cynk miedziowany

$$2Zn + CuSO_4 \longrightarrow (Zn + Cu) + ZnSO_4$$

Pyl cynkowy lub cynk granulowany, nieco nadżarty 10%-owym kwasem solnym i przemyty wodą, wytrząsamy czterokrotnie z poczwórną ilością 2%-owego roztworu siarczanu miedziowego aż do odbarwienia. Otrzymany cynk miedziowany przemywamy wodą oraz etanolem 96%-owym i absolutnym.

Cynk i miedź

Działanie chemiczne stopów cynku z miedzią jest silniejsze od działania samego cynku.

I. 100 g cynku topimy w tyglu szamotowym lub porcelanowym i dodajemy 5—8 g wiórów miedzianych, mieszając stop prętem porcelanowym. Ze stopu robimy odlew cylindryczny (w formie), po czym tniemy go na wióry na tokarni lub podgrzewamy i proszkujemy w ogrzanym żelaznym moździerzu.

II. 90 g opiłków cynkowych mieszamy z 10 g sproszkowanej miedzi. Mieszaninę ogrzewamy w kolbie ze szkła trudnotopliwego, silnie wytrząsając tak, aby znikły opiłki, lecz nie stopiła się masa. Otrzymujemy tzw. cynk-miedź Barbiera.

III. Mieszaninę 120 g sproszkowanego cynku i 10 g sproszkowanego tlenku miedziowego ogrzewamy w kolbie ze szkła trudnotopliwego w strumieniu suchego wodoru. Kolbę wytrząsamy i ogrzewamy, aż powstanie jednolita, szara masa, lecz metal nie stopi się.

Amalgamat cynkowy

100 g cienkiej blachy cynkowej lub wiórów cynkowych odtłuszczamy eterem i zadajemy 100 ml 5%-owego wodnego roztworu chlorku rtęciowego, mieszając mieszaninę prętem szklanym, po czym odstawiamy ją na godzinę, mieszając co pewien czas, aż próbka cieczy nie daje czerwonego zmętnienia

z roztworem jodku potasowego. Płyn zlewamy, a amalgamowany cynk przemywamy wodą i używamy od razu do reakcji.

346. Tlenek cynkowy *(Zincum oxydatum)* ZnO

$M = 81{,}38$

Własności. Jest to biały lub żółtawy proszek o gęstości 5,47. Topi się powyżej 1800°. Sublimuje w temp. 1800°. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,16 mg%) i etanolu; rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach, wodorotlenkach potasowców i roztworach soli amonowych.

Otrzymywanie (I)

$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$$

Handlowy cynk rozpuszczamy na gorąco w małym nadmiarze 20%-owego kwasu siarkowego, nieco rozcieńczamy wodą, sączymy i nasycamy siarkowodorem, po czym mieszaninę odstawiamy w zamkniętym naczyniu na kilka dni. Odsączamy osad (siarczki: ołowiu, miedzi, arsenu i kadmu), a przesącz gotujemy, aby odpędzić z niego siarkowodór. Z odsączonego płynu wytrącamy węglan cynkowy małym nadmiarem stężonego roztworu węglanu sodowego. Powstały osad przemywamy przez dekantację, odsączamy i przemywamy wodą. Osad ten po zmieszaniu z wodą na zawiesinę nasycamy chlorem tak długo, aż osad rozpuści się i pozostaną zanieczyszczenia. Nadmiar chloru usuwamy przez gotowanie. Roztwór sączymy i gotujemy z małym nadmiarem węglanu cynkowego przez 1—2 godz. Odsączamy osad zawierający węglany: żelaza, manganu i niklu. Z przesączu strącamy węglan cynkowy małym nadmiarem węglanu sodowego. Osad przemywamy przez dekantację, odsączamy, przemywamy, suszymy i prażymy powyżej temp. 300° w tyglu porcelanowym dopóty, dopóki próbka pozostałości, pobrana ze środka tygla, zakwaszona rozcieńczonym kwasem solnym będzie wydzielała dwutlenek węgla. Prażony osad rozcieramy z wodą, odsączamy, przemywamy i suszymy.

Z amoniakalnego roztworu soli cynku szczawian amonowy wytrąca szczawian cynkowy, który po przemyciu, wysuszeniu i wyprażeniu daje czysty ZnO.

Otrzymywanie (II)

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$

W tyglu porcelanowym prażymy wodorotlenek cynkowy w temp. 400°, aż przestanie wydzielać się z niego para wodna. Otrzymujemy czysty tlenek cynkowy. W tej postaci może być stosowany jako katalizator.

Analiza. 1 g tlenku cynkowego rozpuszczamy w 30 ml 1n HCl. Nadmiar kwasu miareczkujemy 1n NaOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 1n HCl odpowiada 40,69 mg ZnO.

Tlenek cynku do analiz powinien zawierać najwyżej: 10 mg% części nierozpuszczalnych w 10%-owym kwasie siarkowym, 1,5 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 1 mg% NO_3, 0,5 mg% PO_4, 10 mg% Pb, 0,5 mg% Fe, 15 mg% Ca, 2 mg% Mg, 5,6 mg% żelaza dwuwartościowego i 0,1 mg% As.

347. Wodorotlenek cynkowy *(Zincum hydroxydatum)* $Zn(OH)_2$

$M = 99{,}4$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,053. W temp. 125° ulega rozkładowi. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie; rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców; nie rozpuszcza się w roztworze amoniaku.

Otrzymywanie (I)

$$Zn(NO_3)_2 + 2NH_4OH \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

Do 10%-owego wodnego, przesączonego roztworu azotanu cynkowego dodajemy amoniaku w takiej ilości, aby płyn wydawał woń amoniaku. Powstaje bezpostaciowy, biały osad, który przemywamy wodą przez dekantację tak długo, aż przesącz nie zawiera amoniaku (odczynnik Nesslera), po czym sączymy, przemywamy go wodą i suszymy na powietrzu. Wodorotlenek cynkowy można też wytrącić roztworem wodorotlenku sodowego. Dodajemy go wówczas w ilości nieco mniejszej niż teoretyczna.

Otrzymywanie (II)

125 g cynku rozpuszczamy w stężonym kwasie solnym (ok. 500 ml). Odsączamy roztwór od osadu, dodajemy 8 g stężonego kwasu azotowego ($d = 1{,}4$) i gotujemy, aż żelazo utleni się do postaci trójwartościowej. Następnie roztwór zagęszczamy i dodajemy do niego nadmiaru węglanu cynkowego (lub węglanu wapniowego) tak, aby pewna jego część pozostała nierozpuszczona i odstawiamy na dobę często mieszając. Odsączamy płyn od osadu zawierającego zanieczyszczenia. Z przesączu wytrącamy wodorotlenek cynkowy amoniakiem tak, jak podano wyżej.

Analiza. Wodorotlenek cynkowy analizujemy podobnie jak tlenek cynkowy.

348. Dwutlenek cynku *(Zincum peroxydatum)* ZnO_2

$M = 97{,}38$

Własności. Jest to biały proszek, który zwykle jest mieszaniną tlenku i dwutlenku cynkowego.

Otrzymywanie (I)

$$ZnSO_4 + 2NH_4OH + H_2O_2 \longrightarrow ZnO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Rozpuszczamy 100 g siarczanu cynkowego krystalicznego w 300 ml wody, sączymy i silnie ochładzamy lodem z solą. Do płynu tego dodajemy, mieszając, 100 ml 20%-owego amoniaku, mieszamy i w temp. do 5° wkraplamy 70—100 g 30%-owego nadtlenku wodoru. Mieszaninę odstawiamy w lodówce na dobę, osad odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w eksykatorze w próżni. Tą drogą można otrzymać preparaty zawierające do 74% ZnO_2.

Otrzymywanie (II)

$$ZnO + H_2O_2 \longrightarrow ZnO_2 + H_2O$$

W moździerzu porcelanowym, chłodzonym lodem z solą, umieszczamy 100 g czystego, przesianego tlenku cynkowego, rozcieramy go tłuczkiem i powoli dodajemy 88 g 30%-owego nadtlenku wodoru. Mieszanina nagrzewa się nieco i tworzą się w niej bańki tlenu (należy uważać, aby nie tworzyło się ich dużo). Po zakończonej reakcji, gdy masa nie nagrzewa się, odsączamy szybko osad, przemywamy go dwukrotnie (po 125 ml) wodą ochłodzoną lodem oraz alkoholem i eterem, po czym suszymy w eksykatorze próżniowym. Otrzymujemy 115 g 50—51%-owego nadtlenku cynkowego.

Analiza. W kolbie ze szklanym korkiem umieszczamy roztwór 2,5 g jodku potasowego w 50 ml wody. Do roztworu tego wrzucamy 0,5 g dwutlenku cynkowego, a następnie dodajemy 5 ml stężonego kwasu solnego. Kolbę zamykamy korkiem, wytrząsamy, odstawiamy w ciemnym miejscu na $^1/_2$ godz, a następnie dopełniamy roztwór wodą do objętości 100 ml i miareczkujemy 20 ml próbkę płynu 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 4,87 mg ZnO_2. Związek ten powinien odpowiadać normom czystości tlenku cynkowego.

349. Chlorek cynkowy *(Zincum chloratum)* $ZnCl_2$

$M = 136{,}28$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 2,91. Topi się w temp. 262°. Wrze w temp. 732°. Rozpuszcza się w eterze, etanolu (w 100 g etanolu w temp. 12° rozpuszcza się 100 g tego związku) i wodzie (w 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 432 g tej soli, w 100° — 615 g).

Gęstość wodnych roztworów chlorku cynkowego w temp. 20°

% $ZnCl_2$	Gęstość	g w 1 l	% $ZnCl_2$	Gęstość	g w 1 l	% $ZnCl_2$	Gęstość	g w 1 l
2	1,0167	20,334	12	1,1085	133,020	25	1,2380	309,500
4	1,0350	41,400	14	1,1275	157,850	30	1,2928	387,840
6	1,0532	63,192	16	1,1468	183,488	40	1,4173	566,920
8	1,0715	85,720	18	1,1665	209,970	50	1,5681	784,105
10	1,0899	108,990	20	1,1866	237,320	60	1,749	1049,40
						70	1,962	1373,40

Otrzymywanie (I)

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

500 g czystej blachy cynkowej pociętej na kawałki umieszczamy w parownicy porcelanowej, zalewamy 2000 ml wody i powoli, porcjami, dodajemy 2000 g 38%-owego kwasu solnego do rozpuszczenia się cynku. Przy końcu płyn podgrzewamy. Ciecz sączymy i badamy ją na zawartość ołowiu (z H_2SO_4) i miedzi (z NH_4OH). W razie obecności tych metali dodajemy kilka kawałków czystego cynku i ogrzewamy, aby wytrącić miedź i ołów. Roztwór następnie sączymy i nasycamy chlorem do silnej woni chloru w cieczy, po czym odstawiamy na kilka godzin, wygotowujemy chlor, dodajemy mały nadmiar wodorotlenku cynkowego i gotujemy. Odsączamy wytrącony osad zawierający żelazo, glin i mangan. Przesącz silnie zagęszczamy na ogniu, aż wytworzy się gęsta masa. Masę mieszamy, aż po ogrzaniu zamieni się w suchy proszek, który rozcieramy w ciepłym moździerzu porcelanowym i zamykamy w szczelnym słoju (zaparafinowanym). Wydajność 900—960 g. Otrzymany chlorek cynkowy topimy w tyglu porcelanowym i ogrzewamy, aż przestaną wydzielać się pary wody. Stop wylewamy do moździerza i szybko proszkujemy. Otrzymujemy bezwodny chlorek cynku, zawierający nieco tlenku cynkowego, używany do syntez chemicznych.

Otrzymywanie (II)

$$ZnCl_2 + 3NH_4Cl \longrightarrow ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$$

$$ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl \longrightarrow ZnCl_2 + 3NH_3 + 3HCl$$

136 g chlorku cynkowego i 160 g czystego chlorku amonowego rozpuszczamy na gorąco w możliwie małej ilości wody, sączymy na gorąco, zagęszczamy i ochładzamy do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy soli podwójnej. Sól tę suszymy w eksykatorze w próżni, najpierw nad kwasem siarkowym, a potem nad bezwodnym nadchloranem magnezowym.

Sól tę umieszczamy w rurze porcelanowej, najlepiej w porcelanowych łódkach (można też użyć rury ze szkła trudnotopliwego). Przez rurę przepuszczamy strumień suchego chlorowodoru i powoli ogrzewamy ją powyżej temp. 200°. Ulatnia się chlorek amonowy, a pozostaje czysty, bezwodny chlorek cynkowy. Chlorek cynkowy można przedestylować z silnie prażonej retorty porcelanowej do odbieralnika porcelanowego.

Eterowy roztwór bezwodnego chlorku cynkowego można otrzymać przez nasycenie suchym chlorowodorem 30 g opiłków czystego cynku w 100—200 ml bezwodnego eteru do rozpuszczenia się ich. Płyn sączymy bez dostępu wilgoci powietrza.

Ciemny chlorek cynkowy można zamienić w sól białą przez odparowanie do sucha z mieszaniną 1 części stężonego kwasu azotowego z 3 częściami stę-

żonego kwasu solnego. Zanieczyszczenia organiczne ulegną wtedy utlenieniu.

Analiza. 0,3 g chlorku cynkowego rozpuszczamy w 100 ml wody z 5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}4$). Do roztworu dodajemy 50 ml 0,1n $AgNO_3$ i dopełniamy wodą do objętości 200 ml. Płyn sączymy. Próbkę 100 ml przesączu miareczkujemy 0,1n NH_4CNS wobec siarczanu amonowo-żelazowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 6,8145 mg $ZNCl_2$.

Chlorek cynkowy do analizy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w słabym kwasie solnym, 1,2% ZnO (miareczkowany 0,1n HCl wobec oranżu metylowego), 2 mg% SO_4, 3 mg% NO_3, 5 mg% Pb, 0,5 mg% Fe, 2 mg% NH_4 i 0,2% ciał niestrącalnych przez siarkowodór.

350. Chlorek cynkowy z amoniakiem *(Zincum chloratum cum Ammonia)* $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$

$M = 170{,}36$

Własności. Jest to bezbarwny proszek. Topi się w temp. 210,8°. Rozkłada się w temp. 271°. Pod wpływem wody ulega rozkładowi.

Otrzymywanie

$$ZnCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow ZnCl_2 \cdot 2NH_3$$

W kolbce na łaźni metalowej topimy bezwodny chlorek cynkowy i nasycamy go suchym chlorowodorem. Nadmiar chlorowodoru odpędzamy silnym strumieniem suchego wodoru tak, aby wydzielany z kolbki wodór nie zawierał chlorowodoru (nie dawał mgieł z amoniakiem). Następnie stopiony chlorek cynkowy nasycamy suchym amoniakiem wstrząsając kolbką. Nasycanie prowadzimy dopóty, dopóki chlorek cynku absorbuje amoniak i ciężar stopu rośnie. Stop wlewamy do moździerza porcelanowego, proszkujemy i przechowujemy w szczelnym słoiku.

Analiza. W preparacie oznaczamy amoniak destylując próbkę związku z 20%-owym ługiem sodowym i chwytając wydzielony amoniak do 0,1n kwasu siarkowego. Amoniak w destylacie oznaczamy alkalimetrycznie.

351. Jodek cynkowy *(Zincum jodatum)* ZnJ_2

$M = 319{,}22$

Własności. Tworzy bezbarwne, silnie higroskopijne kryształy; gęstość 4,666. Topi się w temp. 446°. Wrze w temp. 624°. Rozpuszcza się w eterze, etanolu, ciekłym amoniaku i wodzie (w 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 430 g tej soli, w 100° — 510 g).

Otrzymywanie (I)

$$Zn + 2J \longrightarrow ZnJ_2$$

W kolbie umieszczamy 100 g sproszkowanego jodu i 200 ml wody i powoli dodajemy, mieszając, opiłki cynkowe porcjami po 0,5 g; ogółem 30 g. Cynk rozpuszcza się. Kolbę podgrzewamy do temp. 30—40°, aby przyspieszyć reakcję. W końcu ogrzewamy ją silniej, aż powstanie bezbarwny roztwór, który sączymy i odparowujemy na łaźni do sucha, suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym i przechowujemy w dobrze zamkniętym naczyniu. Wydajność 125 g.

Otrzymywanie(II)

100 g pyłu cynkowego zalewamy w kolbie z chłodnicą zwrotną 1000 ml bezwodnego eteru, mieszamy i dodajemy porcjami 200—400 g sproszkowanego, suchego jodu. Roztwór gotujemy aż jod rozpuści się i zniknie brunatna barwa, dodając w miarę potrzeby więcej cynku. Roztwór odsączamy od osadu, oddestylowujemy z niego eter oraz suszymy pozostałość w próżni ogrzewając ją do temp. 100°. Otrzymany jodek cynkowy można oczyścić przez sublimację w próżni.

Roztwór jodku cynku ze skrobią

Do wrzącego roztworu 20 g czystego jodku cynkowego w 100 ml wody dodajemy powoli, mieszając, mleczną zawiesinę skrobi (4—5 g) z wodą. Płyn gotujemy tak długo, aż skrobia rozpuści się, a roztwór stanie się przezroczysty. Następnie dodajemy 2 g jodku cynkowego i dopełniamy wodą do 1000 ml oraz sączymy. Roztwór należy przechowywać w ciemnych flaszkach, dobrze zakorkowanych.

Jodek cynkowy powinien odpowiadać normom chlorku cynkowego. Zawarty w nim jod oznaczamy argentometrycznie, podobnie jak chlor w chlorku cynkowym.

352. Azotan cynkowy *(Zincum nitricum)* $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$M = 297{,}49$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,065. Topi się w temp. 36,4°. W temp. 105—131° traci wodę krystalizacyjną. Rozpuszcza się dobrze w etanolu i wodzie (w 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 324,5 g tej soli).

Otrzymywanie

$$ZnO + 2HNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O$$

Rozpuszczamy na gorąco 100 g czystego tlenku cynkowego w około 620 g 25%-owego kwasu azotowego. Roztwór sączymy i zagęszczamy do krystali-

zacji. Kryształy odsączamy i osuszamy bibułą. Przesącze zagęszczamy w celu otrzymania reszty kryształów.

Sól tę można też otrzymać przez rozpuszczenie cynku w 20%-owym kwasie azotowym na gorąco. Roztwór ten gotujemy z wodorotlenkiem cynkowym w celu wytrącenia zanieczyszczeń, po czym sączymy i zagęszczamy do krystalizacji.

353. Ortofosforan cynkowy *(Zincum orthophosphoricum)* $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

[Fosforan cynkowy (*Zincum phosphoricum*)]

$M = 458{,}24$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,03. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w amoniaku i kwasach (z rozkładem).

Otrzymywanie

$$3ZnSO_4 + 2Na_2HPO_4 \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 + Na_2SO_4 + 2NaHSO_4$$

Mieszamy gorący, przesączony roztwór 100 g siarczanu cynkowego w 200 ml wody z roztworem 130 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego w 500 ml wody. Powstaje biały osad, który przemywamy przez dekantację, aż przesącz nie daje zmętnienia z chlorkiem barowym. Osad ten odsączamy, przemywamy i suszymy. Wydajność 46—50 g.

Preparat powinien rozpuszczać się bez osadu w amoniaku i kwasie azotowym. Roztwór w rozcieńczonym kwasie azotowym nie powinien dawać silniejszych zmętnień z azotanem srebrowym i chlorkiem barowym.

354. Siarczan cynkowy *(Zincum sulfuricum)* $ZnSO_4$

$M = 161{,}44$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,74. Rozkłada się w temp. 740°. Rozpuszcza się bardzo trudno w etanolu.

Rozpuszczalność siarczanu cynkowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	40°	50°	80°	90°	100°
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	41,9	47	54,4					
$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$				41,2	43,5			
$ZnSO_4$						46,4	45,5	44,7

Gęstość wodnych roztworów $ZnSO_4$ w temp. 20°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
2	1,0190	20,380	10	1,1071	110,710	20	1,232	246,40
4	1,0403	41,612	12	1,1308	135,696	25	1,304	326,00
6	1,0620	63,720	14	1,1553	161,742	30	1,378	413,40
8	1,0842	86,736	16	1,1806	188,896			

Z wodą siarczan cynkowy daje sól siedmiowodną $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ o $M = 287{,}55$ i o gęstości 1,97; hydrat ten w temp. 39° przechodzi w sól sześciowodną; w temp. 280° traci on zupełnie wodę.

Otrzymywanie

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

500 g czystych skrawków blachy cynkowej rozpuszczamy na gorąco w 5000 ml wody z 700 g stężonego kwasu siarkowego. Po rozpuszczeniu wrzucamy do płynu nieco czystego cynku i gotujemy, aby wytrącić zanieczyszczenia. Otrzymany roztwór sączymy i dodajemy 10—20 ml 30%-owego nadtlenku wodoru (lub nieco minii), po czym gotujemy (w celu utlenienia żelaza do soli żelazowej) przez godzinę. Do roztworu dodajemy mały nadmiar wodorotlenku cynkowego i gotujemy znów przez godzinę, aby wytrącić zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia odsączamy, a przesącz zagęszczamy tak długo, aż zacznie tworzyć się warstwa kryształów. Roztwór odstawiamy do krystalizacji, a następnie odsączamy wydzielone kryształy, które przemywamy niewielką ilością wody ochłodzonej lodem i suszymy na powietrzu. Wydajność ok. 2000 g.

Analiza. Siarczan cynkowy do analiz powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,3 mg% Cl, 1 mg% NO_3, 0,1 mg% Fe, 0,3 mg% Mn, 2 mg% NH_4, 0,25 mg% As i 0,2% części niestrącalnych przez siarkowodór.

355. Zasadowy węglan cynkowy *(Zincum subcarbonicum)*

Własności. Mieszanina węglanu cynkowego i wodorotlenku cynkowego zwykle $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ o $M = 548{,}95$. Biały proszek, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w wodnym amoniaku, kwasach i roztworach soli amonowych z rozkładem. Węglan cynkowy $ZnCO_3$ o $M = 125{,}38$ jest bezbarwnym ciałem krystalicznym o gęstości 4,44, odszczepiającym dwutlenek węgla z cząsteczki w temp. 300°.

Otrzymywanie

$$2ZnSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$

Do wrzącego, uprzednio przesączonego, roztworu 400 g krystalicznego

węglanu sodowego w 2250 ml wody wlewamy wąskim strumieniem, mieszając, przesączony roztwór 375 g krystalicznego siarczanu cynkowego w 1875 ml wody. Mieszaninę gotujemy przez 15 min, aż wytrącony osad stanie się mniej galaretowaty. Osad przemywamy przez dekantację, odsączamy przez płótno, a następnie w lejku Büchnera, po czym przemywamy go wodą tak długo, aż przesącz nie zawiera siarczanów, i suszymy w temp. 50°. Wydajność 125—150 g.

Analiza. Zasadowy węglan cynkowy oznaczamy acydymetrycznie, podobnie jak tlenek cynkowy. Związek ten powinien odpowiadać normom czystości tlenku cynkowego. Po wyprażeniu powinien pozostawiać 68—72% tlenku cynkowego.

356. Octan cynkowy *(Zincum aceticum)* $Zn(O_2CCH_3)_2$

$M = 183{,}43$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,84. Topi się w temp. 142°. Sublimuje pod zmniejszonym ciśnieniem. W 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 30 g tej soli, w 100° — 44,6 g. W 100 ml etanolu w temp. 25° rozpuszcza się 2,8 g tej soli, w 79° — 166 g. Z wodą tworzy on krystaliczną sól dwuwodną $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ o $M = 219{,}46$ i o gęstości 1,735; sól ta traci wodę krystalizacyjną w temp. 100°.

Otrzymywanie

$$ZnO + 2CH_3CO_2H \longrightarrow Zn(O_2CCH_3)_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej gotujemy 100 g tlenku cynkowego, 250 ml wody i 530 g 30%-owego kwasu octowego do rozpuszczenia tlenku. Następnie dodajemy 10 g cienkiej blachy cynkowej i gotujemy przez 6 godz w celu oczyszczenia z metali ciężkich. Roztwór sączymy na gorąco, a przesącz wstawiamy do lodówki. Po upływie doby odsączamy wydzielone kryształy. Przesącz po zakwaszeniu kwasem octowym zagęszczamy do połowy jego pierwotnej objętości, chłodzimy i odsączamy nową porcję kryształów; ogółem 300 g. Kryształy oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. Octan cynkowy powinien rozpuszczać się bez wydzielenia osadu w rozcieńczonym kwasie octowym, nie powinien czernieć przy ogrzaniu do temp. 100° ze stężonym kwasem siarkowym. Związek ten nie powinien ciemnieć od roztworu siarczku sodowego, a roztwory jego powinny wykazywać słabą opalizację z azotanem srebra i chlorkiem barowym oraz dawać słabe reakcje na żelazo i kwas azotowy.

0,3 g octanu cynkowego rozpuszczamy w 150 ml wody, zakwaszamy 5 ml kwasu octowego o $d = 1{,}040$, gotujemy i wkraplamy, mieszając, 25 ml 3,3%-owego roztworu kwasu chinaldynowego. Powstały osad odsączamy przez tygiel z płytką ze szkła porowatego, przemywamy gorącą wodą i suszymy przez godzinę w temp. 125°. Ciężar osadu podzielony przez ciężar substancji użytej do analizy i pomnożony przez 15,293 da nam procentową zawartość cynku w preparacie. Ciężar osadu podzielony przez ciężar substancji i pomnożony przez 51,333 da nam zawartość procentową octanu cynkowego w preparacie.

357. Cyjanek cynkowy *(Zincum cyanatum)* $Zn(CN)_2$

$M = 117{,}40$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozkłada się w temp. 800°. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w roztworach cyjanków i wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie

$$ZnCl_2 + 2NaCN \longrightarrow Zn(CN)_2 + 2NaCl$$

300 g bezwodnego chlorku cynkowego rozpuszczamy w możliwie małej ilości 50%-owego alkoholu. Roztwór mieszamy mechanicznie i dodajemy do niego przesączony roztwór 200 g cyjanku sodowego (97—98%) w 250 ml wody. Powstaje osad cyjanku cynkowego, który odsączamy i przemywamy alkoholem oraz eterem, po czym suszymy w temp. 50°. Wydajność prawie ilościowa, 95—98% cyjanku cynkowego.

Analiza. Zawartość cyjanu w cyjanku cynkowym oznaczamy argentometrycznie. Próbkę preparatu dodajemy do nadmiaru 0,1n azotanu srebrowego, wytrząsamy, zakwaszamy kwasem azotowym i miareczkujemy nadmiar $AgNO_3$ siarkocyjankiem amonowym.

358. Kadm *(Cadmium)* Cd

$M = 112{,}41$

Własności. Jest to srebrzysty, krystaliczny metal; gęstość 8,642. Topi się w temp. 320,9°. Wrze w temp. 767°. Rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach, gorącym kwasie siarkowym, wodnym roztworze azotanu amonu; nie rozpuszcza się w wodzie i wodnych roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie

Kadm otrzymujemy przez destylację pyłu cynkowego z retorty porcelanowej. Pierwsza frakcja destylatu zawiera dużo kadmu. Rozpuszczamy ją na gorąco w 20%-owym kwasie siarkowym. Otrzymany roztwór rozcieńczamy tak, aby zawierał ok. 0,1% kadmu i 1% kwasu siarkowego, po czym elektrolizujemy go przy napięciu prądu 2,6 woltów, używając elektrod grafitowych przy gęstości prądu 0,5—1 ampera na dcm^2. Na biegunie ujemnym osadza się kadm, który oddzielamy, przemywamy wodą i topimy. Kadm otrzymuje się zazwyczaj drogą przemysłową; otrzymywanie w pracowni nie opłaca się.

Czysty kadm otrzymujemy z roztworów soli kadmowych wstawiając w nie czystą blachę cynkową. Na blasze osadza się czysty kadm, który oddzielamy, przemywamy wodą i stapiamy w tyglu porcelanowym.

Czysty kadm można też otrzymać ze 100 cz. węglanu kadmu zmieszanego z 10 cz. sproszkowanego węgla drzewnego. Mieszaninę tę prażymy w retorcie porcelanowej i oddestylowujemy z niej kadm.

Analiza. Kadm rozpuszczony w kwasie azotowym daje azotan kadmowy. Roztwór tej soli odparowujemy do sucha i rozpuszczamy w wodzie. W razie obecności cyny powstaje biały osad. Przesącz z kwasem siarkowym i etanolem może dawać zmętnienie lub osad wskazujący na obecność ołowiu. Gdy nadmiar amoniaku daje na gorąco brunatny osad, wskazuje to na obecność żelaza. Po odsączeniu osadu płyn zakwaszamy kwasem solnym, nasycamy siarkowodorem i odsączamy powstały osad siarczku kadmowego. Przesącz alkalizujemy amoniakiem i znów nasycamy siarkowodorem. Obecność białego osadu wskazuje na cynk.

359. Chlorek kadmowy *(Cadmium chloratum)* $CdCl_2$

$M = 183{,}32$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,047. Topi się w temp. 568°. Wrze w temp. 960°. Nie rozpuszcza się w acetonie i eterze; rozpuszcza się w etanolu (1,52%) i wodzie (w 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 140 g tej soli w 100° — 150 g). Z wodą chlorek kadmu tworzy krystaliczną sól $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$, dobrze rozpuszczalną w metanolu, słabiej zaś w etanolu.

Otrzymywanie

$$CdCO_3 + 2HCl \longrightarrow CdCl_2 + CO_2 + H_2O$$

172 g czystego węglanu kadmowego rozpuszczamy na gorąco w 220 ml 35%-owego kwasu solnego. Roztwór sączymy i zagęszczamy do krystalizacji. Po silnym ochłodzeniu wytrąca się krystaliczna sól dwu i pół-wodna, którą odsączamy. W celu otrzymania soli bezwodnej roztwór odparowujemy do sucha, a pozostałość stapiamy w strumieniu suchego chlorowodoru. Stopioną, bezwodną sól, nie zawierającą hydroksychlorku kadmowego, wylewamy do moździerza porcelanowego i proszkujemy.

360. Jodek kadmowy *(Cadmium jodatum)* CdJ_2

$M = 366{,}25$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 5,67. Topi się w temp. 388°. Wrze w temp. 713°. Rozpuszcza się w wodzie (w 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 79,8 g, w 18° — 85,2 g, w 100° — 127,6 g) i etanolu; nieznacznie rozpuszcza się w acetonie.

Otrzymywanie (I)

$$Cd + 2J \longrightarrow CdJ_2$$

W zlewce umieszczamy 115 g sproszkowanego, czystego kadmu, zalewamy 1200 ml wody, podgrzewamy i, mieszając, dodajemy porcjami 250 g sprosz-

kowanego jodu. Jod reaguje z kadmem i rozpuszcza się. Ciecz ogrzewamy, aż zniknie z niej jod i płyn odbarwi się, po czym sączymy i zagęszczamy do kryształów, które sączymy po ochłodzeniu, lub odparowujemy płyn do sucha.

Otrzymywanie (II)

$$CdSO_4 + 2KJ \longrightarrow CdJ_2 + K_2SO_4$$

100 g siarczanu kadmowego i 130 g jodku potasowego rozpuszczamy na gorąco w możliwie małej ilości wody i odparowujemy do sucha. Pozostałość proszkujemy, suszymy dokładnie w temp. 130—150° w suszarce i wygotowujemy parokrotnie absolutnym etanolem, odsączając roztwory od osadu siarczanu potasowego. Ekstrakcję etanolem można przeprowadzić również w aparacie Soxhleta. Po odparowaniu przesączu do sucha pozostaje jodek kadmowy.

Odczynnik Mermé

Rozpuszczamy 100 g jodku kadmowego i 200 g jodku potasowego w 800 ml wody. Odczynnik zawiera K_2CdJ_4.

361. Siarczek kadmowy *(Cadmium sulfuratum)* CdS

$M = 144{,}47$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 4,82. Sublimuje w atmosferze azotu w temp. 980°. Rozpuszcza się w roztworze wodnym amoniaku; nie rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie

$$Cd(NO_3)_2 + H_2S \longrightarrow CdS + 2HNO_3$$

100 g czystego kadmu rozpuszczamy w 500 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}2$) na gorąco, sączymy, rozcieńczamy roztwór dwudziestokrotną objętością wody, zobojętniamy amoniakiem i nasycamy siarkowodorem. Powstały żółty osad przemywamy przez dekantację, odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w temp. 30°. Wydajność ok. 130 g.

Siarczek kadmowy możemy otrzymać również przez prażenie w tyglu porcelanowym 100 g węglanu kadmowego z 50 g sproszkowanej siarki.

Siarczek kadmowy powinien rozpuszczać się bez osadu w dziesięciokrotnej ilości stężonego kwasu solnego na gorąco (osad wskazuje na obecność As, $BaSO_4$). Roztwór ten alkalizujemy wodorotlenkiem sodowym i sączymy. Przesącz nie powinien ciemnieć od siarkowodoru (Pb); powinien on dawać jedynie białe zmętnienie (ślady Zn).

362. Siarczan kadmowy *(Cadmium sulfuricum)* $CdSO_4$

$M = 208{,}47$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,691. Topi się w temp. 1000°. Nie rozpuszcza się w acetonie i etanolu; rozpuszcza się w wodzie. Z wodą tworzy sól czterowodną $CdSO_4 \cdot 4H_2O$ o $M = 280{,}53$ i o gęstości 3,05. W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 140 g tej soli, w 100° — 135,5 g.

Otrzymywanie

$$3Cd + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CdSO_4 + 2NO + 4H_2O$$

W kolbie mieszamy 95 g stężonego kwasu siarkowego z 250 ml wody, dodajemy 155 g 25%-owego kwasu azotowego i następnie dodajemy porcjami 100 g kadmu w małych kawałkach. Kadm rozpuszcza się; towarzyszy temu tworzenie się brunatnych tlenków azotu. Gdy reakcja przebiegać będzie wolniej, kolbę podgrzewamy do rozpuszczenia się metalu. Płyn sączymy przez lejek z płytką ze szkła porowatego i odparowujemy do sucha, mieszając szpatlą porcelanową. Pozostałość rozpuszczamy w 2,5-krotnej objętości gorącej wody, sączymy i zagęszczamy do połowy. Płyn odstawiamy na dobę do krystalizacji w lodówce, odsączamy wydzielone kryształy, suszymy je bibułą i na powietrzu w temp. 30°. Przesącze zagęszczamy do ponownej krystalizacji. Z ostatniego przesączu regenerujemy kadm, wytrącając go przez włożenie kawałka blachy cynkowej. Siarczan kadmowy dwuwodny możemy oczyścić przez krystalizację z wody. Wydajność 200—225 g.

Analiza. Siarczan kadmowy do analiz nie powinien zawierać więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 2 mg% NO_3, 5 mg% Pb, 2 mg% Cu, 10 mg% Zn, 0,5 mg% Fe, 1 mg% Al, 0,01 mg% arsenu i 0,25% ciał niewytrącalnych przez siarkowodór.

363. Węglan kadmowy *(Cadmium carbonicum)* $CdCO_3$

$M = 172{,}41$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,258. Rozkłada się do tlenku kadmowego powyżej 500°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasach i roztworach cyjanków potasowców i soli amonowych.

Otrzymywanie

$$Cd(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CdCO_3 + 2NH_4NO_3$$

100 g kadmu w kawałkach rozpuszczamy w 480 g kwasu azotowego ($d = 1{,}2$), podgrzewając w końcu do wrzenia. Płyn sączymy, dodajemy 4000 ml gorącej wody, gotujemy i dodajemy porcjami węglanu amonowego, aż wytwo-

rzy się nieduża ilość brunatnawego osadu węglanu kadmowego zawierającego zanieczyszczenia (sole żelaza i inne). Ciecz gotujemy godzinę, po czym jej próbkę badamy roztworem żelazocyjanku na zawartość żelaza (jeżeli ciecz zawiera żelazo, dodajemy węglanu amonowego i dłużej gotujemy). Jeżeli ciecz nie zawiera żelaza, sączymy ją i do przesączu na gorąco dodajemy ok. 150 g węglanu amonowego (czystego) pod postacią nasyconego i przesączonego roztworu wodnego. Wytrąca się węglan kadmowy (przesącz zadajemy węglanem amonowym dla sprawdzenia, czy nie znajduje się w nim azotan kadmowy), który przemywamy przez dekantację tak długo, aż przesącz nie zawiera azotanów, po czym odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w temp. 100°.

Analiza. Węglan kadmowy oznaczamy acydymetrycznie, podobnie jak węglan lub tlenek cynkowy. Rozpuszczamy go w nadmiarze 0,1n HCl, a nadmiar kwasu odmiareczkowujemy 0,1n NaOH wobec oranżu metylowego. Węglan kadmowy powinien odpowiadać normom czystości siarczanu kadmowego.

364. Glin *(Aluminium)* Al

$A = 26{,}97$

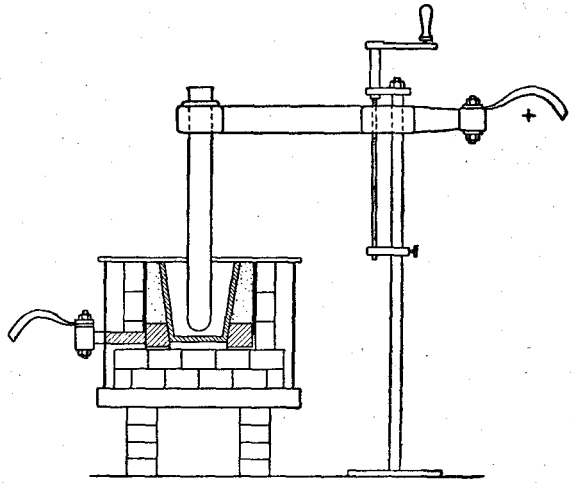
Własności. Tworzy srebrzystobiały metal o gęstości 2,702. Topi się w temp. 658,7°. Wrze w temp. 1800°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków potasowców oraz w kwasach solnym i siarkowym; kwasy azotowy i octowy nie rozpuszczają go.

Otrzymywanie

$$Al_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Al + 3CO$$

Glin otrzymywany jest przez elektrolizę tlenku glinowego rozpuszczonego w stopionym kryolicie. Wyrób glinu w pracowni nie opłaca się. Do celów demonstracyjnych elektrolizę można wykonać w aparacie (rys. 220) składającym się z tygla utworzonego z płyt grafitowych, wciśniętych szczelnie do wnętrza pudła z grubej blachy żelaznej. Pudło jest połączone z biegunem ujemnym (katodą) prądnicy prądu stałego. W środku tego pudła umieszczona jest anoda z grubego pręta grafitowego, połączona z biegunem dodatnim prądnicy. Urządzenie śrubowe pozwala na podnoszenie i opuszczanie, w miarę potrzeby, pręta grafitowego. W obwód prądu włączony jest amperomierz, a między elektrodami znajduje się woltomierz, wskazujący napięcie prądu podczas elektrolizy. Przed rozpoczęciem elektrolizy opuszczamy anodę i wkładamy między nią a dno tygla grafitowego sztabkę z węgla oporowego (5—6 cm, przekroju 1,5 cm), aby po włączeniu prądu, prąd płynął przez nią od anody do katody (ścian grafitowego pudła-tygla). Początkowo włączamy prąd 500—

—1000 amperów. Sztabka rozżarza się. Zasypujemy ją mieszaniną sproszkowanego kryolitu $3NaF \cdot AlF_3$ (90%) i czystego tlenku glinowego (10%). Pod wpływem ciepła rozżarzonej sztabki mieszanina topi się. W miarę stapiania się mieszaniny dodajemy nowe jej porcje. Po 20—30 minutach na dnie tygla gromadzi się dostateczna ilość stopu i możemy przystąpić do jego elektrolizy. Usuwamy teraz sztabkę żarzeniową z węgla, odsuwamy nieco anodę od dna tygla, tak jednak, aby była dobrze zanurzona w stopie i obniżamy natężenie prądu do 300 amperów. Elektrolizujemy przy gęstości prądu około 0,7—1 ampera na cm^2 i napięciu 8 woltów (6—7 V) między elektrodami. Tempera-



Rys. 220. Otrzymywanie glinu

tura stopu wynosi 920—1000°. Podczas elektrolizy wydziela się ze stopu tlenek węgla, który spala się niebieskim płomieniem. Na dnie pudła grafitowego gromadzi się glin. Wydajność prądu wynosi około 50% (100 amperogodzin prądu wytwarza około 16 g glinu). W opisanych warunkach przy prądzie 300 amperów musimy dodawać do stopu co $^1/_2$ godz 23 g tlenku glinowego, aby ilość stopu nie zmniejszała się. Tlenek dosypujemy po przebiciu warstwy stężałego stopu na powierzchni. Wzrost oporu stopu, a co za tym idzie spadek amperażu prądu, wskazuje na wyczerpywanie się tlenku glinowego w stopie. Po paru godzinach przerywamy elektrolizę, wyjmujemy anodę ze stopu i po ochłodzeniu wyjmujemy z pudła-tygla stop oraz oddzielamy glin znajdujący się na dnie stopu od kryolitu. Glin możemy stopić w tyglu szamotowym.

Glin podgrzany blisko do temperatury topliwości łatwo daje rozbić się na kaszkę w ogrzanym moździerzu żelaznym. Możemy go też rozbić na subtelny proszek, używany do syntez chemicznych.

Z bloku odlanego z glinu możemy strugać na tokarni wióry glinowe używane do reakcji.

Amalgamat glinowy

Pociętą, cienką blachę glinową lub strużyny glinowe odtłuszczamy eterem i ogrzewamy po zalaniu 10%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Glin zaczyna rozpuszczać się w tym płynie, wydziela się wodór i oddziela się brud. Glin nadżarty wodorotlenkiem sodowym oddzielamy od roztworu i przemywamy trzykrotnie wodą. Następnie zalewamy go trzykrotną ilością 1%-owego roztworu chlorku rtęciowego i odstawiamy na parę minut, aż zacznie się intensywnie wydzielać wodór; wówczas zlewamy roztwór z glinu i przemywamy go etanolem, eterem i eterem bezwodnym. Otrzymany zamalgamowany glin przechowujemy pod suchym eterem lub pod suchym eterem naftowym.

Brąz glinowy

W tyglu szamotowym (lub grafitowym) umieszczonym w piecu muflowym topimy mieszaninę 100 g wiórów glinowych i 900 g strużyn miedzianych. Po wymieszaniu stopu odlewamy z niego, w formie glinkowej, walec. Z walca na tokarni otrzymujemy drobne strużyny używane do syntez.

365. Tlenek glinowy *(Aluminium oxydatum)* Al_2O_3

$M = 101{,}94$

Własności. Tlenek glinowy istnieje w kilku odmianach. Czysty, bezwodny tlenek glinowy bezbarwna substancja krystaliczna (układ heksagonalny) o gęstości 3,5—3,9, topi się w temp. 2050°, wrze w temp. 2250°, nie rozpuszcza się praktycznie w wodzie, rozpuszcza się tylko w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców (odmiana γ Al_2O_3).

Odmianą α bezwodnego tlenku glinowego jest korund powstający z tlenków uwodnionych przy ogrzaniu powyżej 450°. Korund ma gęstość 4,0; poza tym wykazuje te same własności fizyczne co odmiana poprzednia z wyjątkiem postaci krystalicznej (układ tetragonalny). Al_2O_3 tworzy sole uwodnione. Tlenek trójwodny — gibsyd (odmiana α) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ o $M = 155{,}9$ jest białym proszkiem bezpostaciowym lub krystalicznym (jednoskośny) o gęstości 2,423. Pokrewny mu jest $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ — β-bajeryt o prawie identycznych własnościach. Związki te są trwałe w temp. do 155—200°, w której zaczynają odszczepiać wodę. W temp. 300° tracą 2 cząsteczki wody. Obie postacie rozpuszczają się (szczególnie bezpostaciowa) w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców. Po ostrożnym ogrzaniu powstaje z nich tlenek glinowy dwuwodny $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, bezpostaciowy związek niezbyt dobrze zdefiniowany chemicznie. Po silniejszym ogrzaniu powstaje tlenek glinowy jednowodny $Al_2O_3 \cdot H_2O$ o $M = 119{,}96$. W temp. 155—280° powstaje odmiana α-bohemit, w temp.

280—450° odmiana β-diaspor. Obie odmiany krystalizują w układzie rombowym, gęstość 3,413. Nie rozpuszczają się one w wodzie i bardzo słabo w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców. Związki te zaczynają oddawać wodę już nawet w temp. 360°. W temp. 300—400° powstaje z nich odmiana niezbyt dobrze zdefiniowana chemicznie o składzie $Al_2O_3 \cdot 0{,}5H_2O$, obdarzona własnościami adsorpcyjnymi, używana do chromatografii i jako katalizator wielu reakcji chemicznych. Czynne tlenki glinu są więc mieszaninami tlenków jednowodnych z półwodnymi.

Wodorotlenek glinowy $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Otrzymywanie (I)

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3(NH_4)_2SO_4$$

Przyrządzamy roztwór 500 g osiemnastowodnego siarczanu glinowego w 1000 ml wrzącej wody. Roztwór ten sączymy i do gorącego przesączu, mieszanego mechanicznie, powoli dodajemy 6500 ml roztworu zawierającego 300 g siarczanu amonowego i 420 g 20%-owego amoniaku. Wytwarza się galaretowaty osad. Płyn mieszamy jeszcze 15 min w temp. 60°. Następnie dodajemy 40 000 ml wody, mieszamy i przemywamy osad 10—20 razy wodą z dodatkiem niewielkiej ilości amoniaku. Osad odsączamy i suszymy w temp. 40°.

Przemywanie osadu wodorotlenku glinowego można prowadzić również w temp. 100° wrzącą wodą. Wodorotlenek przemywa się wtedy szybciej, a przesącze wcześniej nie dają reakcji na siarczany z chlorkiem barowym. Przemywany tym sposobem wodorotlenek ma jednak nieco inne własności od wodorotlenku przemywanego na zimno.

Otrzymywanie (II)

$$2AlK(SO_4)_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 3K_2SO_4 + 3Na_2SO_4$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Mieszamy razem gorący, przesączony roztwór krystalicznego siarczanu glinowo-potasowego (100 g w 1000 ml wody) z gorącym, przesączonym roztworem 120 g krystalicznego węglanu sodowego w 750 ml wody. Otrzymany roztwór powinien mieć odczyn alkaliczny. Ogrzewamy go i mieszamy przez kilka godzin. Po ochłodzeniu powstały osad przemywamy wielokrotnie wodą przez dekantację tak długo, aż przesącz nie wykazuje odczynu alkalicznego. Osad odsączamy, przemywamy wodą i rozpuszczamy w 100 g czystego 25%-owego kwasu solnego. Roztwór ten ogrzewamy do wrzenia i wlewamy do

roztworu 125 g mocnego amoniaku w 880 ml wody. Płyn po zamieszaniu musi mieć wyraźną woń amoniaku. Powstały osad oczyszczamy przez dekantację z wodą tak, aż woda nie daje reakcji na chlorki. W końcu przemywamy go wodą destylowaną, odsączamy i suszymy w temp. 40° na talerzu porowatym, po czym proszkujemy i przesiewamy. Wydajność 15 g.

Otrzymywanie (III)

$$AlCl_3 + 6NaOH \longrightarrow Al(ONa)_3 + 3H_2O + 3NaCl$$

$$2Al(ONa)_3 + 3CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3$$

240 g sześciowodnego chlorku glinowego rozpuszczamy w 1000 ml wody. Roztwór sączymy i dodajemy ok. 260 g wodorotlenku sodowego w 700 ml wody. Początkowo tworzy się galaretowaty osad, który następnie rozpuszcza się. Alkaliczny roztwór sączymy (osad może zawierać niewielkie ilości wodorotlenku żelazowego, częstego zanieczyszczenia soli glinowych). Otrzymaną ciecz podgrzewamy do temp. 80° i nasycamy gazowym dwutlenkiem węgla, mieszając mechanicznie. Powstaje ziarnisty, biały osad wodorotlenku glinowego, który po zakończonej reakcji przemywamy gorącą wodą przez dekantację, aż woda ma odczyn obojętny. Płyn odsączamy od osadu, a osad suszymy w temp. 40°.

Aby otrzymać bardzo subtelny proszek wodorotlenku glinowego, należy go wytrącać z roztworu glinianu w temp. 0° chłodząc płyn lodem. Osad ten przemywamy wodą i suszymy w temp. 40°. Aby nie zawierał śladu alkaliów, przemywamy go najpierw 0,05%-owym kwasem siarkowym, a następnie wodą. Wodorotlenek glinowy można też wytrącać z roztworu glinianu sodowego na gorąco w temp. 80—100° dodając chlorku amonowego.

Podobną metodą otrzymać można czysty wodorotlenek glinowy z boksytu. Zmielony boksyt z małym nadmiarem bezwodnego węglanu sodowego ogrzewamy, mieszając, w temp. 1200—1500°. Powstaje wówczas glinian sodowy, który ekstrahujemy z prażonej mieszaniny wrzącą wodą. Odsączony roztwór tego związku nasycamy w temp. 80° dwutlenkiem węgla, odsączamy, przemywamy i suszymy ziarnisty wodorotlenek glinowy.

Analiza. 0,4 g suchego wodorotlenku glinowego rozpuszczamy w 10 mg stężonego kwasu solnego i dodajemy 100 ml wody. Roztwór ogrzewamy do wrzenia, sączymy, jeśli trzeba, i przemywamy gorącą wodą. Przesącze dopełniamy do 175 ml i w obecności czerwieni metylowej dodajemy amoniaku do żółtego zabarwienia. Gotujemy 2 min, sączymy przez bibułę, przemywamy osad wrzącym 2%-owym roztworem chlorku amonowego i bibułę wraz z osadem spopielamy w piecu elektrycznym. Ciężar osadu = ilości Al_2O_3 w preparacie.

0,25 g wodorotlenku glinowego zadajemy 100 ml 0,1n HCl i wytrząsamy w kolbce ze szklanym korkiem przez godzinę w temp. 37°. Płyn miareczkujemy 0,1n NaOH wobec błękitu bromofenolowego.

Preparat nie powinien dawać wyraźnych reakcji na Cl, SO_4, As i metale ciężkie.

Tlenek glinowy Al_2O_3

Otrzymywanie (I)

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$$

Mieszaninę 40 g bezwodnego, sproszkowanego siarczanu glinowego i 10—40 g bezwodnego, sproszkowanego węglanu sodowego prażymy w tyglu porcelanowym w temperaturze czerwonego żaru. Po ochłodzeniu masę z tygla proszkujemy i ekstrahujemy wrzącą wodą. Odsączamy biały osad tlenku glinowego, a następnie przemywamy go gorącą wodą tak długo, aż przesącz nie wykazuje odczynu alkalicznego i nie zawiera siarczanów. Osad suszymy w temp. 150°.

Tlenek glinowy otrzymujemy w podobny sposób przez prażenie wodorotlenku glinowego i azotanu glinowego.

Otrzymywanie (II)

$$2Al + Na_2B_4O_7 + 3S \longrightarrow Al_2O_3 + 4B + Na_2S + 2SO_2$$

W tyglu szamotowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 100 g stopionego czteroboranu sodowego, 100 g kaszki glinowej i 125 g siarki. W środku mieszaniny umieszczamy zapłon składający się z mieszaniny 5 cz. suchego, sproszkowanego dwutlenku barowego i 1 cz. opiłek magnezowych. W środek zapłonu wkładamy taśmę magnezową, którą zapalamy. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja; tygiel rozżarza się do białości. Następnie wyjmujemy stop, proszkujemy, rozcieramy z amoniakiem i sączymy. Osad mieszamy ze stężonym kwasem solnym. Składa się on z krystalicznego tlenku glinowego, kuleczek glinu i bezpostaciowego boru; przez gotowanie ze stężonym kwasem siarkowym usuwamy bor i glin. Ślady krzemionki z tygla możemy usunąć przez wygotowanie go w parownicy platynowej z kwasem fluorowodorowym. Osad przemywamy i suszymy. Otrzymujemy krystaliczny tlenek glinowy (korund).

Czynne tlenki glinowe

Otrzymywanie (I)

$$Al(NO_3)_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4NO_3$$

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

Do przesączonego roztworu 300 g dziewięciowodnego azotanu glinowego w 150 ml wody dodajemy powoli, mieszając, 255 ml 25%-owego amoniaku. Po wytrąceniu wodorotlenku glinowego do roztworu dodajemy jeszcze 30 ml tego amoniaku. Powstały osad przemywamy kilkoma litrami gorącej wody, odsączamy go, suszymy w suszarce w temp. 75° przez kilkanaście godzin i proszkujemy na subtelny proszek (60 g). Z proszku sporządzamy papkę, zalewając 100 g proszku 38,3 ml 1%-owego kwasu azotowego i dokładnie mieszając proszek z kwasem. Proszek przechodzi w plastyczną masę, którą przecie-

ramy przez przetak emaliowany, aby ją zgranulować, po czym masę suszymy powoli przez 4 godz w temp. 65—70°, następnie przez kilkanaście godzin w temp. 120° i w końcu przez 7—8 godz w temp. 180°.

Otrzymane granulki prażymy w temp. 450° przez 4,5 godz, aż przestaną się wydzielać z nich brunatne tlenki azotu. Otrzymujemy 45 g granulowanego tlenku glinowego używanego jako katalizatora.

Można również używać katalizatorów z tlenku glinowego osadzonego na pumeksie. W tym celu kruszymy biały pumeks na kawałki w moździerzu i odsiewamy przez sita pył i kawałki o średnicy około 1—2 mm. Kawałki bez pyłu wygotowujemy w stężonym kwasie azotowym i wodzie, suszymy i w parownicy porcelanowej zwilżamy je 30%-owym roztworem wodnym krystalicznego azotanu glinowego tak, aby niewielka ilość cieczy znajdowała się nad nimi. Mieszaninę suszymy na łaźni wodnej, mieszając, aby kawałki pumeksu nie posklejały się ze sobą. Kawałki te wrzucamy następnie do nadmiaru 10%-owego amoniaku, odstawiamy na dobę, odsączamy i suszymy w temp. 65° przez kilka godzin, w temp. 120° przez noc i w temp. 170° przez 6 godz. Następnie umieszczamy je w rurze szklanej i suszymy w strumieniu powietrza. Suszenie prowadzimy w temp. 300° póki wydziela się para wodna. Katalizator ten uaktywnia się przez ogrzewanie w strumieniu powietrza w temp. 400—450°.

Otrzymywanie (II)

Czysty wodorotlenek glinowy ogrzewamy w suszarce przez 3—4 godz w temp. 300—400°, aż przestanie wydzielać się woda. Otrzymany proszek nadaje się do celów chromatograficznych.

Bardziej czynny tlenek glinowy otrzymujemy przez ogrzewanie wodorotlenku glinowego (przez godzinę) w temp. 500°. Otrzymany proszek zalewamy stężonym, czystym kwasem solnym, aby wytworzyła się rzadka papka, którą następnie mieszamy przez 2—3 godz w temperaturze pokojowej. Nieczynne, bardziej uwodnione tlenki glinowe rozpuszczają się w kwasie. Do zawiesiny dodajemy wody destylowanej, mieszamy ją mechanicznie przez 5—10 min, zlewamy wodę wraz z zawieszonym w niej pyłem subtelnego tlenku glinowego znad większych grudek i grubszego proszku. Proszek ten przemywamy destylowaną wodą przez dekantację, zlewając wodę wraz z zawieszonym w niej pyłem, aż przesącz nie daje reakcji na chlorki i jest obojętny na lakmus. Otrzymany proszek suszymy w temp. 105° i używamy do chromatografii.

Tlenek glinowy do suszenia gazów otrzymujemy ogrzewając wodorotlenek przez 6—8 godz w temp. 175°. Inne odmiany otrzymujemy przez krótsze ogrzewanie w temp. 350°.

Analiza. Aktywne tlenki glinowe po wygotowaniu z wodą powinny dawać przesącz obojętny na lakmus i nie wykazujący reakcji na chlorki, siarczany, azotany, żelazo, wapń i mag-

nez. Po odparowaniu wyciągi te nie powinny pozostawiać pozostałości. Wyciągi otrzymane z tych tlenków za pomocą rozcieńczonego HCl nie powinny dawać reakcji na metale ciężkie, żelazo, wapń i bar.

Tlenki glinu do chromatografii muszą posiadać dużą zdolność adsorpcji. Zdolność tę mierzymy przez wytrząsanie 0,5 g tlenku glinowego z 3 ml 0,1m azobenzenu w czystym cykloheksanie. Po godzinie odwirowujemy płyn od osadu i określamy stężenie barwnika w płynie w fotometrze Pulfricha, używając filtru L II. Zdolność adsorpcji obliczamy ze wzoru:

$$X = \frac{A}{M}(C_1 - C_2)$$

gdzie A — ilość mililitrów 0,1m roztworu barwnika (w tym przypadku 3 ml), M — ciężar użytego tlenku glinowego (w tym przypadku 0,5), C_1 — stężenie barwnika przed adsorpcją przez tlenek glinu (w tym przypadku 0,1m), C_2 — stężenie barwnika w roztworze po adsorpcji (w stężeniu molarnym w 1 l roztworu).

Zdolność adsorpcji można też określić metodą chromatograficzną. Do określeń używamy świeżo przyrządzonego roztworu mieszaniny 30 ml suchego benzenu i 90 ml benzyny farmakopealnej, zawierającego 5 mg% (objętościowo) karotenu i 5 mg% likopenu. Roztwór ten przepuszczamy przez kolumnę chromatograficzną, długą na 20 cm i szeroką na 1 cm, wypełnioną badanym tlenkiem glinowym (8 g).

Po przepuszczeniu 10 ml płynu kolumnę przemywamy 40 ml podanej mieszaniny benzenu z benzyną. Karoten powinien być wymyty z kolumny, likopen natomiast powinien w niej pozostać.

Otrzymywanie (III)

Kaszkę metalicznego glinu odtłuszczoną eterem, o ziarnach wielkości ok. 1 mm, zalewamy 5%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Wkrótce z glinu zaczyna się wydzielać wodór, a do płynu przechodzą zanieczyszczenia. Po upływie 5—10 min wodorotlenek sodowy zlewamy z osadu i osad zalewamy świeżym roztworem wodorotlenku, który znów zlewamy z osadu po 5—10 min. Oczyszczenie to możemy przeprowadzić parokrotnie. Osad przemywamy wodą i zadajemy małym nadmiarem 5%-owego roztworu chlorku rtęciowego. Gdy zacznie intensywnie wydzielać się wodór z glinu, przemywamy go wodą, metanolem i eterem.

Osad glinu zalewamy niewielką ilością eteru i dodajemy do niego nieco wody i spirytusu. Glin przechodzi w uwodniony tlenek glinowy, masa pęcznieje i rośnie. Po skończonej reakcji proszek suszymy i odsiewamy przez gęste sito od kawałków nieprzereagowanego glinu, szlamujemy eterem, sączymy i suszymy. Jest to tzw. włóknisty tlenek glinowy. Przed użyciem do adsorpcji tlenek prażymy w tyglu do zaczynającego się rozżarzenia dna, mieszając proszek szpatelką. Silniejsze ogrzanie daje preparaty nie adsorbujące.

Analiza. Tlenek ten po zwilżeniu wodą lub alkoholem nie powinien szarzeć i pod mikroskopem wykazywać kuleczek rtęci lub kawałków glinu.

1 g tlenku uaktywnionego prażeniem w tyglu dodajemy do 200 ml roztworu 3,9 g bezwodnej taniny (lub czerwieni kongo) w 1000 ml wody i wytrząsamy silnie w zakorkowanej kolbie przez 5 min, po czym ogrzewamy 5 min na łaźni wodnej oraz sączymy, odrzucając pierwsze 10 ml przesączu. 50 ml płynu odparowujemy do sucha w parownicy niklowej i suszymy w temp. 100° w suszarce przez 1,5 godz, a następnie ochładzamy w eksykatorze i ważymy. Identycznie określamy ciężar pozostałości z 50 ml tego płynu przed wytrząsaniem go z tlenkiem glinowym. 1 g tlenku glinowego powinien absorbować 0,5—0,4 g taniny lub 36—44 mg czerwieni kongo.

366. Chlorek glinowy *(Aluminium chloratum)* $AlCl_3$

$M = 133{,}34$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozkłada się w wilgotnym powietrzu z wydzielaniem chlorowodoru. Gęstość stałego $AlCl_3$ wynosi 2,44, płynnego (w temp. 200°) — 1,31. Sublimuje w temp. 177,8°. Wrze w temp. 182,7°. Topi się pod ciśnieniem 2,5 atmosfery w temp. 190°. Rozpuszcza się w eterze, czterochlorku węgla, chloroformie (0,072%) i etanolu (w 12,5° — 100 g w 100 ml); w benzenie nie rozpuszcza się. Z wodą reaguje silnie egzotermicznie. W 100 ml wody w temp. 15° rozpuszcza się 69,9 g tego związku. Z wodą tworzy sól sześciowodną $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ o $M = 241{,}43$; są to bezbarwne, higroskopijne kryształy, rozkładające się przy ogrzaniu i przy gotowaniu z wodą.

Otrzymywanie(I)

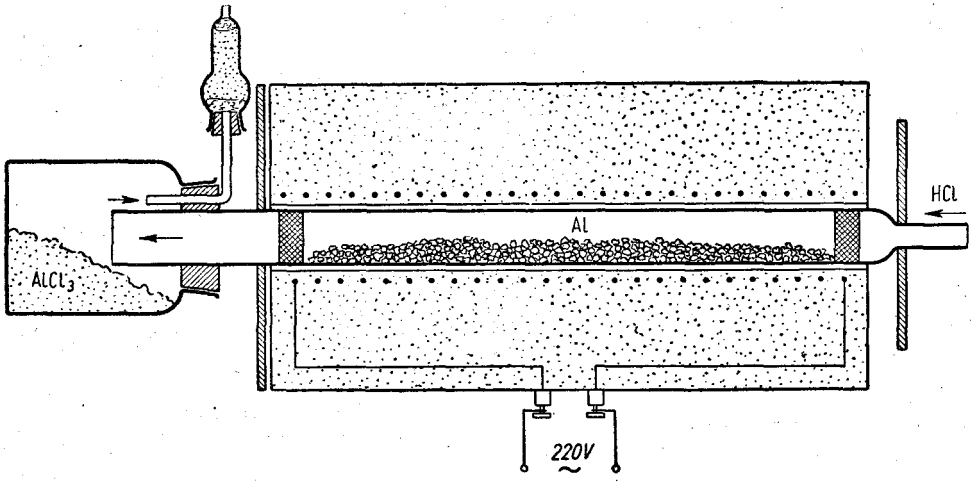
$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

$$2Al + 3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3$$

W szerokiej rurze z trudno topliwego szkła (rys. 221) umieszczamy odtłuszczony benzyną glin jako: grysik, opiłki, drut, strużyny lub pociętą na paski cienką blachę. Warstwę glinu w rurze możemy zabezpieczyć dwoma luźnymi zatyczkami z waty azbestowej. Rurę umieszczamy w piecu rurowym, najlepiej elektrycznym, w pozycji poziomej. Oba końce jej zabezpieczamy ochronami z grubej tektury azbestowej. Jeden koniec zamykamy korkiem z rurką szklaną do doprowadzania gazów, na drugi nakładamy korek i wpuszczamy rurę do wnętrza odbieralnika-kolby ssawkowej lub słoika. Rurkę odprowadzającą gazy z odbieralnika zabezpieczamy rurką z chlorkiem wapniowym, chroniącym wnętrze aparatu od wilgoci powietrza. Cały aparat wypełniamy suchym chlorowodorem i podgrzewamy rurę nieco powyżej temp. 190—200°. Glin reaguje z chlorowodorem; tworzy się wodór i bezwodny chlorek glinowy, który sublimuje do odbieralnika. Reakcję prowadzimy do zupełnego zużycia glinu. Średnio z 27 g glinu otrzymujemy 130 g chlorku glinowego.

Zamiast chlorowodoru do reakcji można używać suchego chloru; nie wydziela się wówczas wodór i reakcja przebiega nieco gwałtowniej, przy czym glin żarzy się, co powodować może pękanie rur. Aby reakcja przebiegała spokojniej, używamy mieszanin chloru z azotem (20—30%), a zamiast rur szklanych — rur kwarcowych. Najlepsze wyniki otrzymujemy ogrzewając glin w temp. 500—600° w strumieniu mieszaniny 20 cz. objętościowych chloru, 10 cz. chlorowodoru i 10 cz. azotu.

Otrzymany chlorek glinu może zawierać zaabsorbowany chlor lub chlorowodór, który odpędzamy z niego przepuszczając przez aparat strumień suche-



Rys. 221. Otrzymywanie chlorku glinowego

go azotu lub powietrza. Chlorek glinowy zawiera zwykle ślady chlorku żelazowego z zanieczyszczeń glinu żelazem. Chlorek żelazowy nie szkodzi reakcjom, do których używany jest chlorek glinowy. Chlorek ten można odczyścić od żelaza sublimując go w strumieniu azotu, po zmieszaniu z opiłkami glinowymi.

Otrzymywanie (II)

100 g glinu (w kawałkach) rozpuszczamy w nadmiarze stężonego kwasu solnego (1200 ml, 38%). Roztwór sączymy, dodajemy do przesączu nieco czystego glinu, gotujemy godzinę i sączymy. Przesącz zagęszczamy do krystalizacji, dodajemy stężonego kwasu solnego, aby kryształy rozpuściły się, ochładzamy roztwór lodem do temp. 4° i w tej temperaturze nasycamy chlorowodorem. Wytrąca się czysty, krystaliczny, sześciowodny chlorek glinowy, który odsączamy przez lejek ze szkła porowatego, przemywamy niewielką ilością zimnego, stężonego kwasu solnego i suszymy w eksykatorze na talerzu porowatym w temperaturze pokojowej.

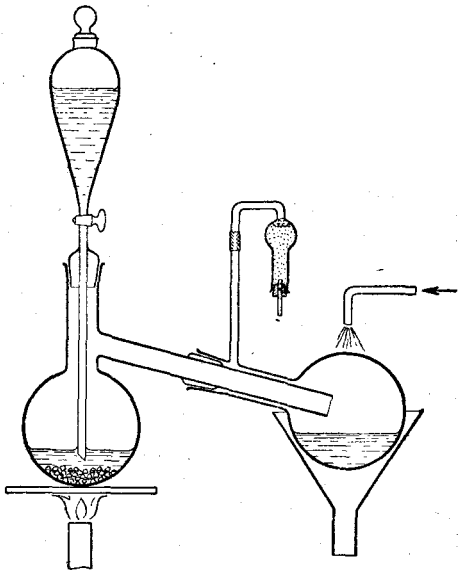
Gęstość wodnych roztworów chlorku glinowego w temp. 15°

% $AlCl_3$	% $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Gęstość	% $AlCl_3$	% $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Gęstość
5	9,039	1,0361	25	45,193	1,1968
10	18,077	1,0734	30	54,231	1,2422
15	27,154	1,1125	35	63,269	1,2905
20	36,154	1,1537	40	72,308	1,3415

367. Bromek glinowy *(Aluminium bromatum)* $AlBr_3$

$M = 266{,}72$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,01. Topi się w temp. 97,5°. Wrze w temp. 268°. Rozpuszcza się w alkoholu, dwusiarczku węgla i acetonie. Pod wpływem wody rozkłada się z wytworzeniem soli zasadowych. Z roztworów wodnych krystalizuje bezbarwna, krystaliczna, higroskopijna sól sześciowodna $AlBr_3 \cdot 6H_2O$, o $M = 374{,}81$ i o gęstości 2,54; topi się ona w temp. 93°, rozkłada powyżej 100°, rozpuszcza w wodzie, etanolu, alkoholu amylowym i dwusiarczku węgla.



Rys. 222. Otrzymywanie bromku glinowego

Otrzymywanie

$$2Al + 3Br_2 \longrightarrow 2AlBr_3$$

W kolbce destylacyjnej (o szerokiej rurce bocznej i szlifie w szyjce) umieszczamy 100 g strużyn glinowych odtłuszczonych w czterochlorku węgla i wysuszonych w temp. 110° (rys. 222). W szyjkę kolby na szlifie wkładamy korek z rozdzielaczem, którego rurka dochodzi do dna kolby. W rozdzielaczu umieszczamy 889 g suchego bromu. Rurkę boczną kolbki destylacyjnej łączymy z kolbką-odbieralnikiem, na której bocznym odprowadzeniu umieszczamy rurkę z chlorkiem wapniowym chroniącym wnętrze aparatury od wilgoci powietrza. Wkraplamy powoli brom do glinu, początkowo podgrzewając go z lekka. Brom silnie reaguje z glinem (czemu towarzyszą błyski) i przechodzi w ciekły bromek glinu. Po wkropleniu bromu kolbkę lekko ogrzewamy, aby brom znikł zupełnie; powinien

zostać nadmiar glinu. Następnie kolbę podgrzewamy silniej i do odbieralnika destylujemy bromek glinowy w ilości prawie teoretycznej. Bromek ten możemy oczyścić przez destylację z opiłkami glinowymi w atmosferze suchego azotu.

368. Azotan glinowy *(Aluminium nitricum)* $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$M = 375{,}13$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy. Topi się w temp. 73°. Rozkłada się w temp. 100°. Rozpuszcza się w alkoholu, acetonie, dwusiarczku węgla i kwasie azotowym. W 100 ml wody w temp. 25° rozpuszcza się 63,7 g tej soli.

Gęstość wodnych roztworów azotanu glinowego w temp. 18°

% $Al(NO_3)_3$	Gęstość	% $Al(NO_3)_3$	Gęstość	% $Al(NO_3)_3$	Gęstość
1	1,0065	10	1,0811	20	1,1745
2	1,0144	12	1,0989	24	1,2153
4	1,0305	14	1,1171	28	1,2582
6	1,0469	16	1,1357	30	1,2805
8	1,0638	18	1,1549	32	1,3036

Otrzymywanie

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 \longrightarrow Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

W 800 g ciepłego 25%-owego kwasu azotowego rozpuszczamy 80 g czystego, suchego wodorotlenku glinowego. Roztwór sączymy przez lejek z płytką ze szkła porowatego i zagęszczamy silnie do syropu bacząc, aby płyn miał odczyn silnie kwaśny. Roztwór umieszczamy następnie w lodówce w zamkniętym naczyniu. Po krystalizacji odsączamy wydzieloną sól, wyciskamy ją i suszymy w eksykatorze na talerzu porowatym.

369. Siarczan glinowy *(Aluminium sulfuricum)* $Al_2(SO_4)_3$

$M = 342{,}12$

Własności. Tworzy biały proszek; gęstość 2,71. Rozpada się w temp. 770°, rozpuszcza się słabo w etanolu; rozpuszcza się dobrze w wodzie, z którą tworzy sole krystalizacyjne: sól osiemnastowodną $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ o $M = 666{,}40$ i gęstości 1,69 (nie rozpuszcza się w alkoholu i rozkłada się w temp. 86,5°) i sól dziewięciowodną $Al_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ o $M = 504{,}26$ i o gęstości 1,705.

Zawartość (w gramach) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ w 100 g roztworu

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Gramów soli	23,8	25,1	26,7	28,8	31,4	34,3	37,2	39,8	42,2	45,7	47,1

Gęstość wodnych roztworów $Al_2(SO_4)_3$ w temp. 19°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,009	10,09	10	1,105	110,50	20	1,226	245,20
2	1,019	20,38	12	1,129	135,48	22	1,252	275,44
4	1,040	41,60	14	1,152	161,28	24	1,278	306,72
6	1,061	63,66	16	1,176	188,16	26	1,306	339,56
8	1,083	86,64	18	1,201	216,18	28	1,333	375,24

Otrzymywanie

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Ogrzewamy w parownicy porcelanowej 100 g wodorotlenku glinowego, 188,7 stężonego kwasu siarkowego i 136,6 g wody tak długo, aż mieszanina ta roztopi się. Po ochłodzeniu płyn ścina się na masę krystaliczną. Otrzymany siarczan glinowy możemy przekrystalizować z wody. Sól ta dość trudno krystalizuje. Po wyprażeniu daje sól bezwodną.

Surowy siarczan glinowy zawierający zanieczyszczenia otrzymujemy przez ogrzewanie mielonego boksytu ze stężonym kwasem siarkowym. Z powstałej mieszaniny ługujemy siarczan glinowy wrzącą wodą, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji.

100 g prażonego mielonego kaolinu ($Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$) ogrzewane w temp. 200° ze 114 g kwasu siarkowego daje suchą pozostałość, z której ługujemy wrzącą wodą siarczan glinowy.

Analiza. 10%-owy roztwór siarczanu glinowego nie powinien: być zabarwiony, ciemnieć od siarkowodoru, dawać zmętnienia z tiosiarczanem sodowym (H_2SO_4 wolny), błękitnieć od żelazocyjanku potasowego (Fe) i ciemnieć od chlorku cynawego w kwasie solnym (As). Przesącz po wytrąceniu roztworu siarczanu glinowego amoniakiem i po odparowaniu i wyprażeniu powinien dawać najwyżej 0,6% pozostałości (sole potasowców).

370. Siarczan glinowo-potasowy *(Aluminium-Kalium sulfuricum)*

$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

[Ałun potasowy (*Alumen kalinum*)]

$M = 474{,}38$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,75. Topi się w temp. 92°. W 64,5° traci 9 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Nie rozpuszcza się w etanolu; dobrze rozpuszcza się we wrzącej wodzie. W 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 11,4 g tej soli.

Otrzymywanie

$$Al_2(SiO_3)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2SiO_3$$

$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 \longrightarrow 2AlK(SO_4)_2$$

W parownicy porcelanowej mieszamy 100 g sproszkowanego oczyszczonego kaolinu i 150 g stężonego kwasu siarkowego na gęstą papkę, ogrzewamy palnikiem dwie i pół godziny, najpierw słabo, a następnie mocniej — do pojawienia się białych dymów. Po ochłodzeniu mieszaninę proszkujemy i ekstrahujemy wrzącą wodą (raz 600 ml, trzy razy po 200 ml), dekantując osad za każdym razem i sącząc przesącze. Do przesączów dodajemy 56 g siarczanu potasowego, podgrzewamy do rozpuszczenia, zagęszczamy do krystalizacji, chłodzimy i odsączamy kryształy, które rekrystalizujemy z wody. Wydajność 300 g.

Otrzymany krystaliczny ałun suszymy w temp. 50°, aż utraci 30% swego ciężaru, a następnie ogrzewamy, mieszając szpatlą porcelanową, do temp. 200°, aż przestanie wydzielać się para wodna. Pozostaje biała masa — ałun palowy (*Alumen ustum*). Ze 100 g ałunu krystalicznego — 54 g soli bezwodnej.

Rozpuszczalność ałunu potasowego w wodzie
(w gramach krystalicznej soli na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
gramów soli	5,7	8,49	12,03	18,49	25	36,78	58,54	94,38	195

Gęstość wodnych roztworów krystalicznego ałunu potasowego w temp. 17,5°

%	Gęstość	%	Gęstość
2	1,0100	8	1,0415
4	1,0205	10	1,0523
5	1,0258	12	1,0635
6	1,0310		

Ałun potasowy gotowany z 20%-owym wodorotlenkiem potasowym nie powinien dawać amoniaku. Roztwór jego po zakwaszeniu nie powinien ciemnieć od siarkowodoru i niebieszczeć od żelazocyjanku potasowego.

371. Siarczan glinowo-sodowy *(Aluminium-Natrium sulfuricum)*

$$AlNa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

[Ałun sodowy]

$M = 458{,}27$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,675. Topi się w temp.

61°. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 g wody w temp. 15° rozpuszcza się 110 g bezwodnej soli, a w 30° — 146,3 g.

Otrzymywanie

$$Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2AlNa(SO_4)_2$$

Mieszamy przesączony roztwór 342 g bezwodnego siarczanu glinowego w 1000 g wody (ogrzanej do temp. 300°) z przesączonym i ogrzanym roztworem 322 g krystalicznego siarczanu sodowego. Otrzymany roztwór zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy na kilkanaście godzin do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy. Przesącze po zagęszczeniu dają nowe porcje tego związku chemicznego. Kryształy suszymy w temp. do 30°.

372. Siarczan glinowo-amonowy *(Aluminium-Ammonium sulfuricum)*

$$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

[Ałun amonowy (*Alumen ammoniatum*)]

$M = 452{,}32$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 1,64. Topi się w temp. 93,5°. W temp. 120° traci dziesięć cząsteczek wody krystalizacyjnej. Nie rozpuszcza się w etanolu; dobrze rozpuszcza się w gorącej wodzie. w 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 15 g tej soli. Sól bezwodna o $M = 237{,}13$ ma gęstość 2,039.

Otrzymywanie

$$Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2AlNH_4(SO_4)_2$$

132 g siarczanu amonowego i 342 g bezwodnego siarczanu glinowego rozpuszczamy 1200—1500 ml wrzącej wody. Roztwór sączymy na gorąco i zagęszczamy do krystalizacji, po czym wstawiamy do lodówki na dobę, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy. Przesącze po zagęszczeniu dają dalsze porcje tej soli.

Siarczan glinowo-amonowy otrzymujemy również z kaolinu, podobnie jak siarczan glinowo-potasowy. Do roztworu siarczanu glinowego, otrzymanego z kaolinu i kwasu siarkowego, zamiast siarczanu potasowego dodajemy odpowiednią ilość siarczanu amonowego i zagęszczamy do krystalizacji.

373. Krzemiany glinowe *(Aluminium silicicum)*

Otrzymywanie

$$2AlCl_3 + 3Na_2Si_2O_5 \longrightarrow Al_2(SiO_3)_3 \cdot 3SiO_2 + 6NaCl$$

250 g krystalicznego chlorku glinowego (lub 700 g osiemnastowodnego krystalicznego siarczanu glinowego) rozpuszczamy w 2500 ml wody i sączymy. Następnie dodajemy 800—850 g 15%-owego roztworu wodorotlenku sodowego,

aby tworzący się osad wodorotlenku glinowego rozpuścił się jako glinian sodowy. Otrzymany roztwór mieszamy mechanicznie i powoli dodajemy roztwór 850 g 35%-owego szkła wodnego sodowego w 2500 ml wody. Wytrąca się galaretowaty krzemian glinowy. Próbkę przesączu zadajemy szkłem wodnym dla sprawdzenia, czy wytrąciła się cała ilość glinu z roztworu i w miarę potrzeby dodajemy więcej szkła wodnego. Powstały osad przemywamy wodą przez dekantację tak długo, aż ta nie będzie zawierała chlorków (siarczanów). Osad odsączamy i suszymy na talerzach porowatych. Wydajność 600 g. Powstaje biały proszek, nierozpuszczalny w wodzie i organicznych rozpuszczalnikach, o składzie $Al_2(SiO_3)_3 \cdot 3SiO_2$.

Kaolin (*Bolus alba*) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Własności. Jest to biały proszek o gęstości 2,6—2,63. Nie rozpuszcza się w wodzie i kwasach.

Surowy kaolin szlamujemy wodą, aby oddzielić go od piasku. Osad kaolinu ogrzewamy z 10%-owym roztworem kwasu solnego, aby usunąć węglan wapniowy, przemywamy go przez dekantację gorącą wodą i suszymy w temp. 100°.

Analiza. 110 g kaolinu powinno tworzyć z 15 ml wody masę nie lejącą się, przypominającą konsystencją kit. Kaolin nie powinien zawierać piasku ani węglanu wapniowego. Przesącz po wytrząsaniu nie powinien dawać reakcji na: SO_4, Cl, Mg, a wyciąg z kaolinu rozcieńczony kwasem solnym nie powinien dawać reakcji na metale ciężkie, żelazo i wapń. Kaolin powinien zawierać najwyżej 0,04% pozostałości rozpuszczalnej na gorąco w 2%-owym kwasie octowym. Kaolin wytrząsany z 0,1%-owym roztworem błękitu metylowego w wodzie odbarwia go. 2,5—5 g dobrego kaolinu wytrząsane z 100 ml błękitu przez minutę powinno zupełnie odbarwić go.

Permutyt $[(HO)_3SiO]_nSi(OH)_2OAl(OH)ONa$

W tyglu żelaznym topimy sproszkowaną mieszaninę 30 g kaolinu, 60 g piasku kwarcowego i 120 g bezwodnego węglanu sodowego. Otrzymany stop przemywamy wodą, odsączamy, ponownie przemywamy wodą i suszymy. Powstaje biała porowata masa, którą kruszymy na drobne, o średnicy 0,5—1 mm, kawałki i odsiewamy je od pyłu.

374. Żelazo *(Ferrum)* Fe

$A = 55{,}84$

Własności. Jest to srebrzysty, krystaliczny metal o gęstości 7,86. Topi się w temp. 1535°. Wrze w temp. 3000°. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; rozpuszcza się w kwasach, z którymi tworzy sole (HCl, H_2SO_4).

Otrzymywanie (I)

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Fe + 6H_2O$$

W rurze ze szkła trudno topliwego umieszczamy suchy wodorotlenek (suszony w temp. 100—120°) lub tlenek żelazowy. Z obu stron tej warstwy umieszczamy dwie luźne zatyczki azbestowe, aby proszek zbytnio nie rozsypywał się. Rurę wkładamy poziomo do elektrycznego lub gazowego pieca rurowego i wstrząsamy nią, aby nad warstwą proszku wytworzyła się rynna, którą może płynąć swobodnie wodór. Rurę napełniamy wodorem i ogrzewamy do ciemnej czerwoności, przepuszczając prąd wodoru. Powstaje żelazo w postaci subtelnego proszku (*Ferrum reductum*) i ulatnia się para wodna. Ogrzewanie i redukcję prowadzimy dopóty, dopóki wydziela się woda. Następnie rurę ochładzamy w strumieniu wodoru.

Nie należy ogrzewać rury do zbyt wysokiej temperatury, ponieważ żelazo może stopić się w większe grudki; przy ogrzewaniu natomiast w zbyt niskiej temperaturze tworzy się bardzo subtelne żelazo piroforyczne, zapalające się samorzutnie na powietrzu.

Żelazo piroforyczne nadające się do niektórych syntez, np. karbonylku żelaza, otrzymuje się łatwo przez prażenie szczawianu żelazawego, lub też przez ogrzewanie tlenku żelazawego w rurze ogrzanej do temp. 440° w strumieniu suchego wodoru; ogrzewanie prowadzimy tak długo, aż przestanie wydzielać się para wodna.

Otrzymywanie (II)

$$FeCl_2 \longrightarrow Fe + Cl_2$$

Przygotowujemy nasycony wodny roztwór ze 100 g chlorku żelazawego i 50 g chlorku amonowego, sączymy go i wlewamy do naczynia do elektrolizy, w którym umieszczamy płytę węglową służącą jako katoda. Anodę węglową umieszczamy w przeponie z porowatej porcelany, wypełnionej nasyconym roztworem chlorku amonowego. Płyn elektrolizujemy prądem o napięciu 4—10 woltów i gęstości 0,01—0,05 ampera na cm^2. Żelazny drut fortepianowy jest prawie czystym żelazem (99,6% Fe).

Po elektrolizie usuwamy czyste żelazo z katody, przemywamy je i szybko suszymy.

Analiza. 1 g żelaza rozpuszczamy w 50 ml 20%-owego roztworu kwasu siarkowego na gorąco, dopełniamy do objętości 100 ml wodą i bierzemy 10 ml próbkę tego roztworu do analizy. Do próbki tej dodajemy 0,5%-owego roztworu nadmanganianu potasowego do różowej barwy (12—13 ml) i odbarwiamy roztwór rozcieńczonym kwasem winowym. Płyn umieszczamy w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 3 g jodku potasowego i 10 ml 20%-owego roztworu kwasu siarkowego, mieszamy, zamykamy korkiem i odstawiamy w ciemnym miejscu na godzinę, po czym miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 5,584 mg Fe. Miareczkowanie można też przeprowadzić bezpośrednio 0,1n $KMnO_4$,

jeśli rozpuścimy żelazo w kwasie bez dostępu powietrza (z wentylem Bunsena). 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada wtedy 5,584 mg żelaza.

Czyste żelazo po rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie solnym powinno pozostawiać do 1% części nierozpuszczalnych. Gaz wydzielający się przy rozpuszczaniu żelaza nie powinien czernić papierka z octanem ołowiawym. Żelazo gotowane z wodą powinno dawać obojętny przesącz, nie powinno zawierać arsenu i metali ciężkich (sciemnienie roztworu żelaza w HCl pod wpływem siarkowodoru).

375. Magnetyt *(Ferrum oxydato-oxydulatum)* Fe_3O_4

$M = 231{,}52$

Własności. Tworzy czarne kryształy lub czarno-czerwonawy proszek; gęstość 5,18. Topi się (z rozkładem) w temp. 1538° Nie rozpuszcza się w wodzie; bardzo nieznacznie rozpuszcza się w kwasach. Uwodniony magnetyt $Fe_3O_4 \cdot 4H_2O$, o $M = 303{,}58$, jest czarnym proszkiem rozkładającym się przy silnym ogrzaniu; nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasach.

Otrzymywanie

$$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 8NH_4OH \longrightarrow Fe_3O_4 \cdot 4H_2O + 4(NH_4)_2SO_4$$

Mieszamy sączony roztwór 25 g krystalicznego siarczanu żelazawego, w 350 ml wody ze 100 g sączonego roztworu siarczanu żelazowego o $d = 1{,}318$. Otrzymany roztwór mieszamy i dodajemy do niego 105—110 g stężonego amoniaku, aby wydawał silną woń amoniaku, po czym gotujemy go, aby wytworzony czarny osad zbił się w grudki. Osad odsączamy przez płótno, przemywamy dokładnie gorącą wodą i suszymy w temperaturze pokojowej. Wydajność około 15 g.

Analiza. W uwodnionym magnetycie żelazo dwuwartościowe oznaczamy manganometrycznie po rozpuszczeniu go w kwasie solnym, a żelazo trójwartościowe jodometrycznie, jak podano powyżej.

376. Tlenek żelazowy *(Ferrum oxydatum)* Fe_2O_3

[Hematyt]

$M = 159{,}68$

Własności. Tworzy brunatne kryształy lub brunatny proszek o gęstości 5,24. Topi się w temp. 1565°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie solnym i innych kwasach. Uwodniony tlenek żelazowy (wodorotlenek żelazowy) $Fe(OH)_3$, o $M = 106{,}86$, jest brunatnym proszkiem o gęstości 3,4—3,9; w temp. 500° rozkłada się z wydzieleniem wody; nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; rozpuszcza się w kwasach.

Otrzymywanie (I)

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

W tyglu porcelanowym prażymy suchy wodorotlenek żelazowy w temperaturach 600—1000° tak długo, aż przestanie wydzielać się para wodna. Pozostałość proszkujemy po ochłodzeniu.

Tlenek żelazowy otrzymuje się również przez prażenie azotanu żelazowego, póki nie przestaną się z niego wydzielać brunatne tlenki azotu.

Otrzymujemy go wreszcie przez prażenie suchej mieszaniny 100 g sproszkowanego siarczanu żelazawego (krystalicznego) i sproszkowanego azotanu potasowego (9 g), z początku w niższej temperaturze, a następnie w temperaturze czerwonego żaru. Po ochłodzeniu sproszkowaną masę ekstrahujemy wrzącą wodą. Pozostały osad tlenku żelazowego odsączamy, suszymy i proszkujemy.

Otrzymywanie (II)

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Rozpuszczamy 200 g krystalicznego, sześciowodnego chlorku żelazowego w 200 ml wody (lub zamiast chlorku krystalicznego bierzemy 400 g farmakopealnego roztworu chlorku żelazowego), rozcieńczamy z 2000 ml wody i wlewamy, mieszając, do roztworu 400 ml 10%-owego amoniaku w 8000 ml wody. Po zmieszaniu płyn powinien zawierać nadmiar amoniaku i powinien niebieszczyć papierek lakmusowy. Powstaje brunatny osad, który przemywamy wodą przez dekantację, aż ta nie daje reakcji na chlorki. Osad odsączamy i suszymy w 30°. Wydajność 64—70 g.

Analiza. W tlenku żelazowym oznaczamy żelazo jodometrycznie. Wodorotlenek żelazowy powinien rozpuszczać się w kwasie solnym bez wydzielania dwutlenku węgla. Roztwór ten nie powinien dawać reakcji na związki żelazawe (z żelazicyjankiem potasowym), na siarczany, miedź i metale ciężkie. Roztwór w kwasie azotowym nie powinien dawać reakcji na chlorki. Po gotowaniu z ługiem preparat nie powinien wydzielać amoniaku.

377. Chlorek żelazawy *(Ferrum chloratum)* $FeCl_2$

$M = 126{,}75$

Własności. Tworzy zielone, higroskopijne kryształy; gęstość 2,98. Nie rozpuszcza się w eterze; rozpuszcza się w acetonie, etanolu (w 100 ml 100 g) i wodzie (w 100 ml wody w temp. 10° rozpuszcza się 64,4 g, w 100° — 105,7 g). Z wodą tworzy krystaliczną zielonożółtą sól czterowodną $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ o $M = 198{,}82$ i o gęstości 1,93; rozpuszcza się ona w alkoholu i wodzie (w 100 ml w temp. 10° rozpuszcza się 160,1 g, w 100° — 415,5 g).

Otrzymywanie (I)

$$Fe + 2HCl + FeCl_2 + H_2$$

240 g 38%-owego kwasu solnego mieszamy ze 100 g wody umieszczamy w kolbie i powoli dodajemy 70 g miękkiego drutu żelaznego (drut do kwiatów). Gdy wodór przestanie wydzielać się gwałtownie, podgrzewamy kolbę, aby żelazo prawie zupełnie rozpuściło się w kwasie. Płyn szybko sączymy, najlepiej w atmosferze dwutlenku węgla, ponieważ tlen powietrza utlenia go. Przesącz zakwaszamy nieco kwasem solnym (2 ml) i zagęszczamy pod zmniejszonym ciśnieniem w strumieniu dwutlenku węgla (zagęszczać możemy również przez odparowywanie na powietrzu do wytworzenia się kryształów, mieszając przy tym płyn dokładnie). Po zagęszczeniu do 196—200 g pozostałość zastyga po ochłodzeniu w krystaliczną masę czterowodnego chlorku żelazawego. Masę rozcieramy i od razu umieszczamy w szczelnym, zamkniętym korkiem naczyniu. Wydajność do 200 g.

Otrzymywanie (II)

$$2FeCl_3 + H_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + 2HCl$$

W małej retorcie z tubusem lub kolbie ze szkła trudno topliwego umieszczamy bezwodny sproszkowany chlorek żelazowy. Retortę lub kolbę zamykamy korkiem z rurką do doprowadzenia suchego wodoru, wypełniamy je wodorem i ogrzewamy w piecyku (powyżej 200°). W miarę redukcji wodorem chlorek żelazowy bieleje i wydziela się z niego chlorowodór. Pod koniec reakcji preparat bieleje całkowicie i ustaje wydzielanie się chlorowodoru. Bezwodny chlorek żelazawy ochładzamy w strumieniu wodoru i umieszczamy od razu w szczelnym naczyniu.

Bezwodny chlorek żalazawy można otrzymać również przez ogrzewanie w rurze lub kolbie rozdrobnionego żelaza (*Ferrum reductum*), a nawet cienkiego drutu żelaznego, w strumieniu suchego chlorowodoru. Żelazo żarzy się w chlorowodorze i przechodzi w bezwodny chlorek żelazawy.

Analiza. Żelazo w chlorku żelazawym oznaczamy jodometrycznie, podobnie jak w przypadku żelaza. 1 ml 0,1n tiosiarczanu sodowego odpowiada 12,675 mg $FeCl_2$. Chlorek żelazawy do analiz powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,2% żelaza trójwartościowego, 10 mg% SO_4, 1 mg% ogólnego azotu, 3 mg% Zn, 2 mg% Ca, 5 mg% Mn, 0,5 mg% As i 50 mg% wapniowców i potasowców (jako siarczany).

378. Chlorek żelazowy *(Ferrum sesquichloratum)* $FeCl_3$

$M = 162{,}21$

Własności. Tworzy czarnobrunatne kryształy; gęstość 2,804. Topi się w temp. 282°. Wrze w temp. 315°. Rozpuszcza się dobrze w eterze, etanolu, acetonie (w 100 ml w temp. 18° rozpuszcza się 63 g acetonu) i wodzie. Zwią-

zek ten tworzy krystaliczną, brunatnożółtą, higroskopijną sól sześciowodną $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, o $M = 270{,}3$, topiącą się w temp. 37° i wrzącą w temp. 280—5° (w tej temperaturze traci wodę krystalizacyjną), rozpuszczalną w wodzie, etanolu i eterze.

Rozpuszczalność $FeCl_3$ w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	50°	80°	100°
$FeCl_3$	74,4	81,9	91,8	315,1	525,8	535,7

Gęstość wodnych roztworów chlorku żelazowego w temp. 17,5°

% $FeCl_3$	Gęstość	% $FeCl_3$	Gęstość	% $FeCl_3$	Gęstość	% $FeCl_3$	Gęstość	% $FeCl_3$	Gęstość
1	1,008	13	1,113	25	1,234	37	1,376	49	1,533
2	1,016	14	1,123	26	1,245	38	1,390	50	1,547
3	1,025	15	1,131	27	1,256	39	1,403	51	1,560
4	1,033	16	1,140	28	1,263	40	1,415	52	1,573
5	1,042	17	1,150	29	1,280	41	1,428	53	1,587
6	1,051	18	1,160	30	1,292	42	1,441	54	1,600
7	1,060	19	1,170	31	1,304	43	1,454	55	1,612
8	1,069	20	1,180	32	1,316	44	1,469	56	1,624
9	1,078	21	1,191	33	1,328	45	1,481	57	1,636
10	1,087	22	1,202	34	1,340	46	1,494	58	1,648
11	1,095	23	1,212	35	1,352	47	1,507	59	1,659
12	1,104	24	1,223	36	1,364	48	1,520	60	1,670

Otrzymywanie (I)

$$3FeCl_2 + HNO_3 + 3HCl \longrightarrow 3FeCl_3 + NO + 2H_2O$$

Rozpuszczamy na gorąco 100 g drutu żelaznego w 500 ml 25%-owego kwasu solnego. Roztwór sączymy, a pozostałe żelazo ważymy. Na każde 100 g rozpuszczonego żelaza dodajemy do przesączu 260 g 25%-owego kwasu solnego i 135 g 25%-owego kwasu azotowego. Powstały roztwór ogrzewamy na łaźni wodnej. Roztwór przybiera z początku ciemnobrunatne zabarwienie, a następnie nieco jaśnieje. Na koniec reakcji wskazuje brak jonów żelazawych, w roztworze (próbka roztworu nie daje niebieskiego osadu z żelazicyjankiem potasowym). Roztwór zagęszczamy do objętości 483 ml na łaźni wodnej. Próbka jego nie powinna dawać reakcji na azotany (brak brunatnego pierścienia między próbką roztworu a mieszaniną 2 objętości stężonego kwasu siarkowego z 1 objętością roztworu siarczanu żelazawego). Otrzymany roztwór zagęszczamy na łaźni piaskowej, lub przez ogrzewanie na siatce, do ciężaru 484 g. Gęsty syrop (w parownicy) odstawiamy do krystalizacji w lodówce na kilka dni. Ścina się on na kryształy, które oddzielamy od parownicy z lekka

ją podgrzewając. Otrzymane kryształy proszkujemy i niezwłocznie umieszczamy w szczelnie zamkniętym naczyniu. Wydajność około 480 g.

Zamiast kwasu azotowego do utleniania roztworu chlorku żelazawego można użyć chloru. Doprowadzamy wówczas chlor do gorącego roztworu tej soli, aż roztwór nie daje reakcji na jony żelazawe.

Otrzymywanie (II)

$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

W małej retorcie z tubusem umieszczamy parocentymetrowe kawałki miękkiego, o średnicy 1 mm, drutu żelaznego. Tubus retorty zamykamy korkiem z szeroką rurką szklaną do doprowadzania suchego chloru. Rurka powinna dochodzić do powierzchni drutów. Retortę łączymy z odbieralnikiem (kolba destylacyjna), której wylot rurki bocznej zabezpieczamy rurką z chlorkiem wapniowym, chroniącym wnętrze aparatu od wilgoci powietrza. Aparat napełniamy suchym chlorem i w powolnym strumieniu tego gazu ogrzewamy silnie retortę tak długo, aż cale żelazo przejdzie w brunatne tabliczki i grudki bezwodnego chlorku żelazowego. Retortę ochładzamy następnie w strumieniu suchego dwutlenku węgla, rozbijamy ją i zbieramy chlorek żelazowy, który natychmiast zatapiamy w ampułkach szklanych. Bezwodny chlorek żelazowy możemy oddestylować podgrzewając silnie retortę w strumieniu chloru. Nadmiar chloru usuwamy z odbieralnika strumieniem dwutlenku węgla. Reakcję tę łatwiej można wykonać w rurze używanej do otrzymywania chlorku glinowego (rys. 221) ogrzewając w niej silnie drut żelazny w strumieniu suchego chloru. Bezwodny chlorek żelazowy sublimuje wówczas do odbieralnika.

Analiza. 0,1 chlorku żelazowego rozpuszczamy w 5 ml wody w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$) i 1,5 g KJ. Roztwór w kolbie mieszamy, zamykamy ją korkiem i odstawiamy na dwie godziny, po czym miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 5,584 mg Fe i 16,221 mg $FeCl_3$.

Chlorek żelazowy do analiz powinien zawierać najwyżej: 2 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,11% HCl (w misce platynowej miesza się roztwór 6 g KF w 25 ml wody i zobojętnia wobec fenoloftaleiny 0,1n NaOH z 2 g $FeCl_3$ w 15 ml wody, po czym po upływie 3 godz sączymy i w przesączu oznaczamy wolny HCl miareczkując 0,1n KOH), 2 mg% żelaza dwuwartościowego, 1 mg% wolnego chloru, 5 mg% SO_4, 0,5 mg% PO_4, 1 mg% ogólnego N, 2 mg% Zn, 4 mg% Cu, 5 mg% Mn, 0,5 mg% As i 40 mg% wapniowców i potasowców jako siarczanów.

379. Siarczek żelazawy *(Ferrum sulfuratum)* FeS

$M = 87{,}90$

Własności. Tworzy brunatne kryształy; gęstość 4,84. Topi się w temp. 1193°. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach.

Otrzymywanie

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

Mieszamy w tyglu 300 g opiłków żelaznych z 225 g sproszkowanej siarki i podgrzewamy tygiel palnikiem. Po nagrzaniu mieszanina rozżarza się i przechodzi w porowaty, czarny siarczek żelazawy. Masę tę ogrzewamy jeszcze przez pewien czas, aby odpędzić z niej nadmiar siarki. Siarczek żelazawy można stopić w tyglu szamotowym w piecu muflowym i stopiony wlać do form glinkowych. Wydajność 390—420 g.

Topiony siarczek żelazawy można również otrzymać przez stapianie pirytu (FeS_2) w wysokiej temperaturze bez dostępu powietrza.

Analiza. 0,1 g sproszkowanego siarczku żelazawego umieszczamy w kolbie destylacyjnej połączonej z chłodnicą, której ujście jest zanurzone w 50 ml 0,1n roztworu jodu w odbieralniku. Kolba zamknięta jest korkiem z wkraplaczem i rurką do doprowadzania dwutlenku węgla. Przez rurkę doprowadzamy do aparatu dwutlenek węgla, a z wkraplacza wlewamy na siarczek żelazawy 20 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i 20 ml wody. Kolbę ogrzewamy do wrzenia w strumieniu dwutlenku węgla i odpędzamy siarkowodór do roztworu jodu. Nadmiar jodu miareczkujemy 0,1n $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi. 1 ml 0,1n J odpowiada 4,395 mg FeS.

Siarczek żelazawy powinien prawie zupełnie rozpuszczać się w rozcieńczonym kwasie solnym. Siarkowodór wydzielany z niego powinien w zupełności rozpuszczać się w 10%-owym wodorotlenku sodowym (wodór nie rozpuszcza się). Siarkowodór wpuszczany do kwasu azotowego po odparowaniu powinien dawać pozostałość nie zawierającą arsenu.

380. Siarczan żelazawy *(Ferrum sulfuricum)* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

$M = 278{,}01$

Własności. Tworzy zielone, wietrzejące kryształy; gęstość 1,898. Topi się w temp. 64°. W temp. 100° traci 6 cząsteczek wody; w temp. 250—300° traci ostatnią cząsteczkę wody. Nie rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność siarczanu żelazawego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	80°	90°
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	15,65	20,51	26,5	32,9	40,2	48,6			
$FeSO_4 \cdot H_2O$							50,9	43,6	37,3

Otrzymywanie

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

500 g drutu żelaznego ogrzewamy ze 750 g stężonego kwasu siarkowego i 2500 ml wody na łaźni wodnej. Prawie cały drut żelazny rozpuszcza się. Część nierozpuszczoną pozostawiamy w roztworze, ponieważ usuwa ona z roztworu zanieczyszczenia (metale ciężkie). Otrzymany roztwór sączymy na gorąco i odstawiamy do krystalizacji. Zlewamy roztwór znad kryształów, a kryształy

przemywamy niewielką ilością zimnej wody, odsączamy, przemywamy alkoholem i suszymy w temp. 30°, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem.

Czysty siarczan żelazawy otrzymujemy, gdy otrzymany, przesączony roztwór siarczanu żelazawego, jeszcze ciepły, wlejemy do 1500 ml szybko mieszanego alkoholu. Siarczan żelazawy wytrąca się wtedy pod postacią krystalicznej mączki, którą odsączamy, przemywamy alkoholem i suszymy w próżni w temp. 30°. Wydajność 2000—2250 g.

Bardzo czysty siarczan żelazawy otrzymujemy z pozostałości po wyrobie siarkowodoru ze siarczku żelaza i kwasu siarkowego.

Z otrzymanego siedmiowodnego siarczanu żelazawego łatwo otrzymujemy siarczan jednowodny $FeSO_4 \cdot H_2O$ susząc siarczan siedmiowodny po sproszkowaniu w temp. 100° tak długo, aż utraci on 35—36% swego ciężaru.

Siarczan żelazawy na skalę przemysłową otrzymuje się przez prażenie pirytu (FeS_2) w strumieniu powietrza. Siarczan ten oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. 0,5 g siarczanu żelazawego rozpuszczamy na zimno w 50 ml wygotowanej wody, dodajemy 20 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i miareczkujemy otrzymany roztwór 0,1n nadmanganianem potasowym. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 27,801 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Siarczan żelazawy do analizy powinien zawierać nie więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 50 mg% H_2SO_4, 5 mg% żelaza trójwartościowego, 0,5 mg% Cl, 1 mg% PO_4, 1 mg% ogólnego azotu, 2 mg% Zn, 1 mg% Cu, 25 mg% Mn, 0,05 mg% As i 40 mg% potasowców i wapniowców oznaczonych jako siarczany.

Gęstość wodnych roztworów siedmiowodnego siarczanu żelazawego w temp. 15°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,005	11	1,059	21	1,118	31	1,180
2	1,011	12	1,065	22	1,125	32	1,187
3	1,016	13	1,071	23	1,131	33	1,193
4	1,021	14	1,077	24	1,137	34	1,200
5	1,027	15	1,082	25	1,143	35	1,206
6	1,032	16	1,088	26	1,149	36	1,213
7	1,037	17	1,094	27	1,155	37	1,219
8	1,043	18	1,100	28	1,161	38	1,226
9	1,048	19	1,106	29	1,168	39	1,232
10	1,054	20	1,112	30	1,174	40	1,239

381. Siarczan żelazawo-amonowy *(Ferrum-Ammonium sulfuricum)* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

$M = 392{,}13$

Własności. Tworzy zielonkawe kryształy; gęstość 1,834. Rozkłada się przy ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	40°	50°	70°	80°
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	12,5	17,2	26,9	33	40	52	73

Gęstość wodnych roztworów $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ w temp. 16,5°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,008	6	1,049	12	1,100
2	1,016	8	1,065	14	1,118
4	1,032	10	1,083	16	1,136
				18	1,155

Otrzymywanie

$$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$$

Rozpuszczamy na gorąco 60 g drutu żelaznego w 100 g stężonego kwasu siarkowego i 300 ml wody. Otrzymany roztwór sączymy i mieszamy z przesączonym obojętnym (na lakmus) roztworem 100 g kwasu siarkowego i 300 ml wody zobojętnionym 120—150 g węglanu amonowego. Po zmieszaniu obu roztworów na gorąco, zakwaszamy je słabo kwasem siarkowym, sączymy na gorąco i odstawiamy do krystalizacji, mieszając cały czas płyn mechanicznie. Po kilku godzinach wytrąca się krystaliczna mączka siarczanu żelazowo-amonowego, którą odsączamy i przemywamy mieszaniną alkoholu i wody (2 : 1), po czym szybko suszymy, najlepiej w próżni. Dla szybszej krystalizacji otrzymany gorący roztwór siarczanu żelazawo-amonowego, przy ciągłym mieszaniu, wlewamy do podwójnej objętości alkoholu. Wytrąconą sól suszymy, przemywamy rozcieńczonym etanolem oraz szybko suszymy w próżni. Wydajność 300—350 g.

Zamiast mieszaniny dwuwęglanu amonowego i kwasu siarkowego do syntezy tej można użyć roztworu siarczanu amonowego. Można również otrzymać tę sól z roztworu 100 g siarczanu żelazawego i 48 g siarczanu amonowego w 200 ml wody zakwaszonego 5 g 20%-owego kwasu siarkowego ogrzanego do wrzenia; po ochłodzeniu sączymy wydzieloną sól.

Analiza. Rozpuszczamy 1 g siarczanu żelazawo-amonowego w 50 ml wygotowanej wody, dodajemy 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) i miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 39,213 mg $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Siarczan żelazawo-amonowy do analiz może zawierać do: 5 mg% części nierozpuszczalnych w 1%-owym kwasie siarkowym, 5 mg% żelaza trójwartościowego, 1 mg% Cl, 3 mg% PO_4, 5 mg% Zn, 2 mg% Cu, 10 mg% Mn oraz 25 mg% wapniowców i potasowców obliczonych jako siarczany.

382. Siarczan żelazowy *(Ferrum sulfuricum oxydatum)* $Fe_2(SO_4)_3$

$M = 399{,}86$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 3,097. Rozkłada się w temp. 480°. Nie rozpuszcza się w etanolu i kwasie siarkowym; rozpuszcza się nieznacznie w zimnej wodzie. Pod wpływem wrzącej wody rozkłada się. Z wodą tworzy sól dziewięciowodną $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ o $M = 562$, tworzy ona higroskopijne kryształy o gęstości 2,1 rozkładające się przy silnym ogrzaniu, rozpuszczalne w etanolu i wodzie (w 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 400 g tej soli).

Gęstość wodnych roztworów $Fe_2(SO_4)_3$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
2	1,017	12	1,118	23	1,243	34	1,395
3	1,027	13	1,129	24	1,258	35	1,411
4	1,036	14	1,140	25	1,271	36	1,427
5	1,046	15	1,151	26	1,284	37	1,442
6	1,057	16	1,162	27	1,297	38	1,458
7	1,067	17	1,173	28	1,310	39	1,474
8	1,077	18	1,184	29	1,323	40	1,490
9	1,087	19	1,196	30	1,337	41	1,506
10	1,097	20	1,208	31	1,351	42	1,523
11	1,107	21	1,220	32	1,365	43	1,540
		22	1,232	33	1,380	44	1,557

Otrzymywanie

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy na gorąco 100 g krystalicznego siarczanu żelazawego w 100 ml wody z 17,5 g stężonego kwasu siarkowego. Roztwór ogrzewamy na łaźni piaskowej i, mieszając, wkraplamy powoli 25 g stężonego kwasu azotowego. Roztwór z początku ciemnieje, przy czym wydzielają się żółtobrunatne tlenki azotu, w końcu zaś jaśnieje i przybiera żółtobrunatne zabarwienie. W tym momencie przestajemy dodawać kwasu azotowego. Próbka płynu nie powinna dawać reakcji na związki żelazawe (błękitna barwa z żelazicyjankiem potasowym). Roztwór odparowujemy do 100 g, dodajemy 60 ml wrzącej wody i ostrożnie wkraplamy bądź siarczanu żelazawego, bądź kwasu azotowego, aż płyn nie daje reakcji na jony żelazawe i na kwas azotowy (z kwasem siarkowym i siarczanem żelazawym). Roztwór następnie silnie zagęszczamy i odstawiamy do krystalizacji, która zachodzi z trudem. Siarczan żelazowy suszymy do soli bezwodnej ogrzewając go w temp. 400° w strumieniu suchego dwutlenku węgla.

Analiza. Żelazo trójwartościowe w siarczanie żelazowym oznaczamy podobnie jak w chlorku żelazowym.

Związek ten nie powinien dawać reakcji na chlorki, azotany i azotyny ($FeSO_4$ i H_2SO_4), miedź i cynk. Po wytrąceniu żelaza amoniakiem i odsączeniu go przesącz odparowany i wyżarzony nie powinien dawać pozostałości (potasowce, wapniowce).

383. Siarczan żelazowo-amonowy *(Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum)* $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

$M = 482{,}19$

Własności. Tworzy fioletowawe kryształy; gęstość 1,71. Topi się w temp. 230°, tracąc przy tym 12 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 ml wody w temp. 25° rozpuszcza się 124 g tej soli, w 100° — 400 g.

Gęstość wodnych roztworów $FeNH_4(SO_4)_2$ w temp. 15°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,007	6	1,050	12	1,104	18	1,161
2	1,016	8	1,068	14	1,122	20	1,181
4	1,032	10	1,086	16	1,141	40	1,380

Otrzymywanie

$$Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2FeNH_4(SO_4)_2$$

240 g krystalicznego siarczanu żelazawego, 120 ml wody i 45 g stężonego kwasu siarkowego ogrzewamy na łaźni piaskowej i powoli dodajemy 75 g 25%-owego kwasu azotowego, po czym mieszaninę ogrzewamy tak długo, aż przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu i roztwór przyjmie żółte zabarwienie. Roztwór nie powinien zawierać jonów żelazawych (w razie obecności jonów żelazawych próbka po rozcieńczeniu wodą przybiera błękitne zabarwienie od żelazicyjanku potasowego). Roztwór zagęszczamy do 300 g, dodajemy 150 ml gorącej wody, zagęszczamy ponownie do 300 g, dodajemy wody i czynność tę powtarzamy tak długo, aż roztwór nie zawiera kwasu azotowego. Do roztworu dodajemy wody, aby jego gęstość wynosiła 1,428—1,43. Wydajność 480 g. Do roztworu tego dodajemy 57 g siarczanu amonowego rozpuszczonego w 210 ml gorącej wody, zakwaszamy silnie kwasem siarkowym, sączymy na gorąco i odstawiamy do krystalizacji. Kryształy odsączamy, przemywamy nieco wodą i suszymy. Z przesączów po zagęszczeniu otrzymujemy nowe porcje kryształów. Wydajność 300—360 g.

Analiza. W kolbce ze szklanym korkiem rozpuszczamy 1 g siarczanu żelazowo-amonowego w 100 ml wody, dodajemy 2 g jodku potasowego i 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$). Roz-

twór mieszamy i odstawiamy po zakorkowaniu na godzinę i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 48,219 mg krystalicznego siarczanu żelazowo-amonowego.

Siarczan żelazowo-amonowy do analiz powinien zawierać nie więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym, 1 mg% żelaza dwuwartościowego, 0,3 mg% Cl, 3 mg% PO_4, 5 mg% Zn, 2 mg% Cu, 6 mg% Mn oraz 25 mg% wapniowców i potasowców obliczonych jako siarczany.

384. Azotan żelazowy *(Ferrum nitricum oxydatum)* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$M = 404{,}0$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, silnie higroskopijne; gęstość 1,684. Topi się w temp. 47,2°. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. Rozpuszcza się trudno w kwasie azotowym; rozpuszcza się dobrze w etanolu, acetonie i wodzie. Azotan żelazowy tworzy sól sześciowodną $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ o $M = 349{,}96$, której temp. topn. wynosi 35°.

Rozpuszczalność $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
[w gramach na 100 g nasyconego roztworu]

Temperatura	0°	20°	60°
$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	41,53	45,6	62,5

Gęstość wodnych roztworów $Fe(NO_3)_3$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0065	6	1,0468	12	1,0989	18	1,1551
2	1,0144	8	1,0636	14	1,1172	20	1,1748
4	1,0304	10	1,0810	16	1,1359	25	1,2281

Otrzymywanie

$$Fe + 4HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Umieszczamy w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej 900 g 30%-owego kwasu azotowego, podgrzewamy i dodajemy porcjami 56 g drutu żelaznego. Żelazo rozpuszcza się w płynie, tworząc ciemny, a w końcu żółty roztwór; wydzielają się tlenki azotu. Gdy prawie wszystko żelazo rozpuści się, a płyn nie daje reakcji na jony żelazawe (z żelazicyjankiem potasowym), roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy nieco, dodajemy, mieszając, równą objętość kwasu azotowego (72%), uważając aby temperatura podczas mieszania cieczy wynosiła 15°. W temperaturze tej pozostawiamy mieszaninę do zupeł-

nej krystalizacji. Wytrącony azotan żelazowy sączymy przez lejek na szklaną płytkę porowatą, wyciskamy i suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym i wodorotlenkiem potasowym. Ciecz można też zagęścić na syrop, zakwaszając kwasem azotowym, i pozostawić do krystalizacji w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Analiza. 1 g azotanu żelazowego rozpuszczamy w 10 ml wody z 5 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i odparowujemy do sucha na łaźni piaskowej. Pozostałość rozpuszczamy w 50 ml wody w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 3 g KJ, mieszamy, odstawiamy zakorkowaną kolbę na godzinę i miareczkujemy 0,1 n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 40,4 mg $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Azotan żelazowy do analiz nie powinien zawierać więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,22% HNO_3, 2 mg% żelaza dwuwartościowego, 0,5 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 5 mg% PO_4, 1,5 mg% Zn, 1 mg% Cu, 0,8 mg% Mn, 0,25 mg% As i 0,1% potasowców i wapniowców obliczonych jako siarczany.

385. Octan żelazowy *(Ferrum aceticum oxydatum)* $Fe(O_2CCH_3)_3$

$M = 232{,}91$

Własności. Jest to brunatna masa, rozpuszczalna w wodzie. Z wodą tworzy octan zasadowy $HOFe(O_2CCH_3)_2$ o $M = 190{,}89$, brunatny proszek nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w kwasach i alkoholu.

Otrzymywanie

$$Fe(OH)_3 + 3CH_3CO_2H \longrightarrow HOFe(O_2CCH_3)_2 + CH_3CO_2H + 2H_2O$$

50 g roztworu chlorku żelazowego (o 10%-owej zawartości żelaza) i 250 ml wody mieszamy z 50 g 10%-owego amoniaku i 1000 ml wody przy silnym mieszaniu tak, aby płyn był alkaliczny na lakmus. Osad wodorotlenku żelazowego przemywamy dokładnie przez dekantację, aż woda nie daje reakcji na chlorki. Osad odsączamy, wyciskamy, mieszamy z 40 g 30%-owego kwasu octowego i odstawiamy w chłodnym miejscu na kilka dni, wytrząsając co pewien czas, aż prawie cały osad rozpuści się. Płyn sączymy i dopełniamy wodą do 100 ml, aby miał gęstość 1,087—1,09. Zawiera on wówczas 4,8—5% żelaza (*Liquor Ferri subacetici*).

Analiza. 2 ml roztworu zasadowego octanu żelazowego mieszamy z 5 ml kwasu solnego oraz dopełniamy do 20 ml wodą, umieszczamy w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 2 g KJ, korkujemy, mieszamy, odstawiamy na godzinę i miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 5,584 mg Fe.

Roztwór zasadowego octanu żelazowego nie powinien zawierać soli żelazawych. Po wytrąceniu żelaza amoniakiem przesącz nie powinien wykazywać odczynów na: Cl, SO_4 i metale ciężkie. Pozostałość po odparowaniu i wyprażeniu tego przesączu nie powinna być większa od 80 mg na 100 ml płynu.

386. Szczawian żelazawy *(Ferrum oxalicum)* $Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O$

$M = 179{,}87$

Własności. Tworzy żółtawe kryształy; gęstość 2,28. Rozkłada się w temp. 160°. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,022%). Rozpuszcza się (z rozkładem) w kwasach.

Otrzymywanie

$$(COONH_4)_2 + FeSO_4 \longrightarrow (COO)_2Fe + (NH_4)_2SO_4$$

Przygotowujemy gorący, przesączony roztwór — 100 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 300 ml wody. Zobojętniamy go 270 g 10%-owego amoniaku, aby był obojętny na lakmus, i mieszamy na gorąco z gorącym roztworem (przesączonym) 210 g krystalicznego siarczanu żelazawego w 450 ml wody. Powstaje żółtawy osad, który odsączamy po ochłodzeniu cieczy i przemywamy wodą aż ta nie daje odczynu na siarczany. Osad suszymy w temp. 60°.

Analiza. Żelazo w szczawianie żelazowym oznaczamy, po wyprażeniu go, metodą jodometryczną lub manganometryczną.

387. Cytrynian żelazowo-amonowy *(Ferrum citricum ammoniatum fuscum)*

Własności. Jest to brunatny proszek; występuje również w postaci łusek. Rozpuszcza się w wodzie, nie rozpuszcza się w etanolu. Cytrynian żelazowo-amonowy jest związkiem kompleksowym i nie jest jednolitym ciałem chemicznym; zawiera on cytrynian żelazowy i amoniak.

Otrzymywanie

Świeżo wytrącony wodorotlenek żelazowy ze 100 g roztworu chlorku (10% Fe) sączymy, a osad przemywamy dokładnie wodą. Osad ten rozpuszczamy w roztworze 36 g krystalicznego kwasu cytrynowego w 140 ml wody, podgrzewając do temp. 50°. Płyn sączymy, dodajemy do niego 18 g kwasu cytrynowego i alkalizujemy amoniakiem ($d = 0{,}9$). Otrzymany roztwór po przesączeniu zagęszczamy w próżni w temp. do 50° na syrop, który wylewamy na szkło i suszymy w temp. do 50°.

Analiza. 0,5 g preparatu, 2 ml kwasu solnego i 15 ml wody ogrzanej (3 minuty na łaźni wodnej) ochładzamy, umieszczamy w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 2 g jodku potasowego, korkujemy, wytrząsamy i po godzinie miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 5,584 mg Fe. Preparat powinien zawierać 13,7—14,5% Fe.

Związek ten nie powinien zawierać chlorków, soli żelazawych i kwasu winowego. Popiół po spaleniu go nie powinien być alkaliczny na lakmus (sole potasowców).

388. Mleczan żelazawy *(Ferrum lacticum)* $Fe[O_2C(OH)CHCH_3]_2$

$M = 287{,}96$

Własności. Tworzy zielonkawe kryształy. Rozkłada się przy ogrzaniu. Rozpuszcza się w etanolu. W 100 ml wody w temp. 10° rozpuszcza się 2,1 g tej soli, w 100° — 8,5 g.

Otrzymywanie

$$Ca[O_2C(HO)CHCH_3]_2 + FeCl_2 \longrightarrow Fe[O_2C(HO)CHCH_3]_2 + CaCl_2$$

Mieszamy na gorąco 1820 g świeżo przyrządzonego roztworu chlorku żelazawego ($d = 1{,}226-1{,}23$, o 10% Fe) z przesączonym gorącym roztworem 100 g pięciowodnego mleczanu wapniowego w 400 ml wody. Powstaje przezroczysty, zielonkawy roztwór, który odstawiamy na kilka dni w zamkniętym naczyniu w lodówce do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy, wyciskamy je, przemywamy alkoholem i suszymy w temp. do 50°.

Analiza. 1 g mleczanu żelazawego zwilżamy w tyglu porcelanowym paroma kroplami stężonego kwasu azotowego, odparowujemy i prażymy. Pozostałość raz jeszcze zwilżamy kwasem azotowym i prażymy; powinna ona ważyć najmniej 0,27 g (18,9% Fe).

W kolbie ze szklanym korkiem umieszczamy 0,5 g sproszkowanego mleczanu żelazawego, mieszamy z 15 ml 3%-owego roztworu nadtlenku wodoru i 5 ml stężonego kwasu siarkowego, po czym gotujemy przez 2 min. Następnie roztwór ochładzamy, dodajemy 25 ml wody i 3 g KJ, po czym mieszamy, korkujemy, a po godzinie miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 5,584 mg Fe.

Mleczan żelazawy powinien rozpuszczać się bez osadu w 50-krotnej ilości wody. Roztwór jego powinien dawać tylko opalizację z octanem ołowiawym (kwasy: winowy, cytrynowy, jabłkowy); nie powinien dawać wyraźnych reakcji na: Cl, SO_4, metale ciężkie; nie powinien redukować na gorąco płynu Fehlinga (cukier); nie powinien brunatnić stężonego kwasu siarkowego. Popiół po spaleniu jego nie powinien być alkaliczny (potasowce, wapniowce).

389. Żelazocyjanek żelazowy *(Ferrum cyanatum)* $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

$M = 859{,}02$

Własności. Tworzy ciemnoniebieskie kryształy. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze; rozpuszcza się w kwasach nieorganicznych.

Otrzymywanie (I)

$$K_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

Do przesączonego roztworu 200 g roztworu chlorku żelazowego (10% Fe) w 2000 ml wody wlewamy, mieszając, przesączony roztwór 100 g krystalicznego żelazocyjanku potasowego w 1000 ml wody. Powstaje ciemnoniebieski osad, który przemywamy przez dekantację dopóty, dopóki woda zawiera chlorki i jest kwaśna. Osad suszymy w temp. 30°.

Otrzymywanie (II)

$$K_4Fe(CN)_6 + FeCl_3 \longrightarrow FeK[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

80 g roztworu chlorku żelazowego (10% Fe) z 1000 ml wody wlewamy do przesączonego roztworu 100 g żelazocyjanku potasowego w 1000 ml wody. Powstaje osad, który odsączamy i przemywamy wodą, aż ta zacznie barwić się na niebiesko, po czym przemywamy go 30%-owym etanolem, rozpuszczamy w wodzie, sączymy i wytrącamy alkoholem. Osad odsączamy, przemywamy alkoholem 30%-owym i 95%-owym, a następnie suszymy na powietrzu. Otrzymany związek rozpuszcza się w wodzie.

Analiza. Żelazocyjanek żelazowy powinien rozpuszczać się bez osadu w rozcieńczonym kwasie siarkowym na gorąco. Roztwór ten nie powinien dawać reakcji na metale ciężkie (z H_2S), arsen i cynk.

390. Dializowany roztwór hydroksychlorku żelazowego

[*Ferrum oxychloratum dialysatum*]

Własności. Jest to przezroczysta, brunatna ciecz, zawierająca koloidalny roztwór hydroksychlorku żelazowego $(HO)_2FeCl$.

Otrzymywanie

$$FeCl_3 + 2NH_4OH \longrightarrow ClFe(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

W zlewce chłodzonej lodem i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne umieszczamy 500 g roztworu chlorku żelazowego (10% Fe), mieszamy i powoli wkraplany 330 g amoniaku tak, aby tworzący się brunatny osad natychmiast się rozpuszczał. Po dodaniu reszty amoniaku płyn mieszamy, aż prawie cały osad rozpuści się, umieszczamy w dializatorze z błoną celofanową lub z papieru pergaminowego i dializujemy go do przepływającej wody tak, aby woda nie dawała reakcji na chlorki. Szybciej można roztwór ten pozbawić soli rozpuszczalnych w wodzie — w aparacie do elektrodializy. Otrzymany roztwór albo rozcieńczamy wodą, albo zagęszczamy w próżni w temp. do 40°, do gęstości 1,034—1,047; powinien on zawierać 3,34—3,6% Fe.

Analiza. 1 ml otrzymanego roztworu rozpuszczamy na gorąco w 4 ml stężonego kwasu solnego i dopełniamy do 20 ml wodą. Zadajemy 3 g KJ w kolbie ze szklanym korkiem i po zakorkowaniu odstawiamy na godzinę, po czym miareczkujemy 0,1n $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 5,584 mg Fe.

5 ml roztworu hydroksychlorku żelazowego rozpuszczamy na gorąco w 15 ml kwasu azotowego. Dodajemy 10 ml 0,1n $AgNO_3$ oraz miareczkujemy nadmiar azotanu srebrowego 0,1n NH_4CNS wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 3,55 mg Cl.

Roztwór hydroksychlorku żelazowego nie powinien dawać niebieskiego osadu z żelazocyjankiem potasowym, gotowany z NaOH — amoniaku. Popiół po wyprażeniu roztworu nie powinien być alkaliczny (potasowce, wapniowce). Roztwór zadany amoniakiem nie powinien dawać niebieskiego przesączu (Cu).

391. Nikiel *(Niccolum)* Ni

$A = 58{,}69$

Własności. Jest to krystaliczny, srebrzysty metal o gęstości 8,9. Topi się w temp. 1452°. Wrze w temp. 2900°. Rozpuszcza się (przechodząc w sól) w kwasie azotowym; nie rozpuszcza się prawie w kwasie siarkowym i kwasie solnym; nie rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie

Czysty nikiel otrzymujemy z niklu handlowego zawierającego zanieczyszczenia innymi metalami. Nikiel ten rozpuszczamy na gorąco w mieszaninie stężonych kwasów: azotowego i solnego. Otrzymany roztwór sączymy, rozcieńczamy wodą i strącamy z niego zanieczyszczenia nasycając siarkowodorem. Zanieczyszczenia (CuS, As_2S_5) odsączamy, a z przesączu po zagęszczeniu wytrącamy żelazo amoniakiem. Sączymy i w przesączu wytrącamy nikiel oraz kobalt (jako siarczki) siarczkiem amonowym. Osad siarczków rozpuszczamy na gorąco w stężonym kwasie azotowym, roztwór odparowujemy i pozostałość rozpuszczamy w wodzie. Płyn nasycamy chlorem dodając węglanu barowego. Odsączamy osad zawierający kobalt i przemywamy go wodą. Z przesączu usuwamy kwas siarkowy wodorotlenkiem barowym, sączymy oraz zagęszczamy przesącz do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy soli niklawej, rozpuszczamy je w wodzie, dodajemy szczawianu amonowego, gotujemy, ochładzamy i odsączamy wytrącony szczawian niklawy, który przemywamy wodą, suszymy i prażymy bez dostępu powietrza lub w powolnym strumieniu suchego wodoru. Pozostaje szary proszek czystego niklu. Jeśli prowadzimy redukcję wodorem w temp. 400—850°, powstaje nikiel zwykły, w temp. 270° — powstaje zwykle nikiel piroforyczny zapalający się na powietrzu.

Katalizatory niklowe

Nikiel Raneya

$$4NiAl + 12NaOH \longrightarrow 2(Ni_2 + H) + 4Al(ONa)_3 + 5H_2$$

W tyglu szamotowym, umieszczonym w piecu elektrycznym lub koksowym, topimy 100 g czystego glinu w temp. 900—1200° i dodajemy porcjami 100 g czystego niklu w kawałkach. Po wrzuceniu każdego kawałka niklu zachodzi silnie egzotermiczna reakcja. Z otrzymanego stopu odlewamy w formie glinkowej bloczek, z którego robimy strużyny na tokarni. Strużyny dają się proszkować w moździerzu stalowym lub w młynku. Otrzymany proszek wsypujemy małymi porcjami do 1000 ml 25%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, mieszanego mechanicznie i chłodzonego lodem, aby temperatura cieczy utrzymywała się ok. 25°. Stop rozpuszcza się w płynie, wy-

dzieła się czarny osad niklu i wodór. Stop mieszamy dopóty, dopóki wydziela się wodór, a następnie mieszamy i podnosimy temperaturę cieczy, podgrzewając ją do 50—100°. Odstawiamy ochłodzony roztwór i dekantujemy ciecz znad osadu niklu. Osad przemywamy 800 ml wody, mieszamy 15 min z 400 ml 10%-owego NaOH, zlewamy ciecz znad osadu, a osad przemywamy wodą przez dekantację, aż jest obojętny na papierek lakmusowy. Osad przemywamy trzykrotnie (po 150 ml) 95%-owym etanolem i trzykrotnie etanolem absolutnym, po czym przechowujemy go w etanolu bez dostępu powietrza (w słoiku wypełnionym etanolem po korek). Wydajność 100 g.

Nikiel Sabatiera

$$NiO + H_2 \longrightarrow Ni + H_2O$$

W tyglu porcelanowym prażymy czysty azotan niklawy nie zawierający chlorowca lub siarki, aż przestaną wydzielać się brunatne dymy tlenków azotu. Po ochłodzeniu proszkujemy powstały tlenek niklawy, umieszczamy go w rurze ze szkła trudnotopliwego i przepuszczamy nad nim powolny strumień czystego, suchego wodoru. Po napełnieniu rury wodorem ogrzewamy ją elektrycznie do temp. 300—400°. Tlenek niklawy redukuje się do niklu, przy czym powstaje para wodna wydzielająca się z rury. Tlenek niklawy redukujemy w tej temperaturze przez 1—2 godz, aż z rury nie wydziela się woda. Powstały katalizator jest piroforyczny, zapala się na powietrzu i traci aktywność; przechowujemy go więc w rurze w atmosferze wodoru i rurę z katalizatorem używamy do redukcji katalitycznych. Katalizator ten można osadzić też na nośnikach, wówczas jest nieco trwalszy.

I. Kruszymy w moździerzu biały pumeks na małe kawałki, odsiewamy z mieszaniny pył, a następnie odsiewamy kawałki o średnicy 2—4 mm, wygotowujemy w stężonym kwasie azotowym i wodzie, przemywamy wodą i suszymy. 100—150 g tego pumeksu mieszamy w misce porcelanowej z 10 g gorącego roztworu azotanu niklawego (chemicznie czystego) w 10 ml wody, podgrzewając miskę na łaźni wodnej. Powstałą mieszaninę, przy ciągłym mieszaniu szpatlą porcelanową, suszymy w temp. 100° na łaźni wodnej. Pozostałość prażymy w tyglu porcelanowym lub niklowym do temperatury czerwonego żaru dopóty, dopóki wydzielają się brunatne tlenki azotu. Pumeks z osadzonym na nim tlenkiem niklawym przenosimy do poziomej rury ze szkła trudnotopliwego, przepuszczamy nad nim strumień suchego, czystego wodoru i ogrzewamy rurę w temp. 300—320° przez 2 godz, aby zredukować tlenek niklu do niklu osadzonego na pumeksie. Katalizator chłodzimy w strumieniu wodoru i przechowujemy w rurze w atmosferze wodoru, ponieważ tlen powietrza dezaktywuje go.

II. W parownicy porcelanowej umieszczamy przesączony roztwór 50 g czystego azotanu niklawego w 500 ml wody. Do roztworu tego dodajemy

200 g suchego żelu krzemionkowego w drobnych kawałkach (lub 200 g prażonej ziemi okrzemkowej wygotowanej w kwasie azotowym i wodzię oraz osuszonej w temp. 120°). Do mieszaniny tej dodajemy 200 ml amoniaku i ogrzewamy przez 4 godz w temp. 70°, przepuszczając przez nią silny strumień powietrza. Osad odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w temp. 100°. Osad ten redukujemy następnie w rurze szklanej suchym wodorem w temp. 400° przez $1^1/_2$ godz. Katalizator ten nie jest piroforyczny.

III. 150 g mielonego pumeksu przemytego gorącym kwasem azotowym i wodą mieszamy z 50 g $42^0/_0$-owego roztworu szkła wodnego i 10 ml wody, po czym dodajemy, mieszając, 47 g sproszkowanego azotanu niklawego. Mieszaninę suszymy na łaźni wodnej, proszkujemy i redukujemy w rurze szklanej w wodorze w temp. 330—350°.

IV. 500 g ziemi okrzemkowej (prażonej) mieszamy na papkę ze stężonym kwasem azotowym ($d = 1{,}4$) i ogrzewamy przez 16 godz w temp. 100°. Następnie dodajemy wody, odsączamy osad, przemywamy wodą, aż przesącz nie jest kwaśny i suszymy w temp. 110—120°. 100 g ziemi okrzemkowej mieszamy z przesączonym roztworem 100 g azotanu niklawego (nie zawierającego chlorowca) w 150 ml wody. Ciecz ogrzewamy do temp. 70—80° i wlewamy, mieszając, do roztworu 120 g krystalicznego węglanu sodowego w 100 ml gorącej wody, ogrzanego również do temp. 70—80°. Powstały osad odsączamy i przemywamy 4 razy (po 75 ml) gorącą wodą. Osad rozcieramy z 300 ml wody, sączymy i przemywamy 300 ml wody oraz suszymy w temp. 110—120°. Osad o ciężarze ok. 134 g zawiera ok. $10^0/_0$ niklu. Redukujemy go w rurze ze szkła trudno topliwego (o długości 40 cm i przekroju 1,5 cm) w strumieniu suchego, czystego wodoru (15 ml H_2 na minutę) przez godzinę w temp. 450°. Katalizator ochładzamy w atmosferze wodoru. Nie jest on piroforyczny i nie jest szybko dezaktywowany przez tlen powietrza.

Katalizatory chromowo-niklowe

I. Rozpuszczamy na gorąco w 250 ml wody 290 g czystego azotanu niklawego i 100 g czystego trójtlenku chromowego. Roztwór sączymy przez lejek z płytką ze szkła porowatego. Przesącz mieszamy i dodajemy do niego nadmiaru stężonego amoniaku (jednorazowo). Odsączamy powstały osad, przemywamy go wodą, suszymy w temp. 110° i po zmieleniu ogrzewamy powstały proszek w rurze szklanej, w strumieniu suchego, czystego wodoru, przez 4 godz w temp. 120—150°, a następnie co godzinę podnosimy temperaturę rury o 90°. Ogrzewamy wreszcie proszek w wodorze przez godzinę w temp. 520° i przez $^1/_2$ godz w temp. 540°. Katalizator ochładzamy w wodorze, odpędzamy z rury wodór strumieniem suchego dwutlenku węgla i otrzymany tą drogą katalizator umieszczamy od razu w oleju, gdzie go przechowujemy. Katalizator służy do redukcji tłuszczów wodorem.

II. 10 g azotanu nikławego (bez chlorowców i siarki) rozpuszczamy w 100 ml wody, sączymy i dodajemy 12 g przesączonego roztworu czystego dwuchromianu potasowego w 100 ml wody. Do roztworu dodajemy nieco czystego węglanu potasowego, aby całkowicie wytrącić chromian niklawy. Osad tego związku odsączamy, przemywamy dokładnie wodą, po czym suszymy, proszkujemy i zawieszamy w jakimkolwiek oleju (np. oleju lnianym). Osad redukujemy ogrzewając go w oleju do temp. 120—150° i przepuszczając przez olej strumień suchego wodoru. Katalizator ten nadaje się do katalitycznej redukcji tłuszczów.

Inne katalizatory niklowe

I. 13 g czystego azotanu niklawego i 3 g azotanu glinowego rozpuszczamy w 50—100 ml wody, strącamy roztworem 5 g 42%-owego roztworu szkła wodnego i 10 g krystalicznego węglanu sodowego w 50—100 ml wody. Osad odsączamy, przemywamy dokładnie wodą i suszymy w temp. 100—120°. Następnie redukujemy go strumieniem suchego wodoru, po zawieszeniu w oleju (lnianym), ogrzewając do temp. 100—120°. Katalizator służy do redukcji tłuszczów.

II. Do stopionej mieszaniny 100 g stałej parafiny i 100 g parafiny ciekłej dodajemy porcjami, mieszając, 100 g sproszkowanego, suchego mrówczanu niklawego. Stop ten, znajdujący się w kolbie destylacyjnej, zamykamy korkiem z osadzonym w nim termometrem zanurzonym w stopie, a rurkę boczną kolby łączymy z próżnią. Mieszaninę ogrzewamy na łaźni przez godzinę w temp. 170—180° w próżni (15—30 mmHg), oddestylowując z niej wodę. Temperaturę łaźni podnosimy tak, aby temperatura stopu wynosiła 240—250° i w tej temperaturze ogrzewamy go przez 4 godz w próżni (15 mmHg). Pod koniec reakcji ciśnienie wynosi ok. 20 mmHg, mieszanina ciemnieje i wydzielają się z niej gazy. Wylewamy ją na płytę. Po ochłodzeniu zdrapujemy z osadu parafinę, stop proszkujemy i przechowujemy w słoiku. Przed użyciem wymywamy stop gorącą wodą, aby usunąć parafinę, odwadniamy powstały osad bezwodnym etanolem i wymywamy resztki parafiny eterem naftowym. Po wysuszeniu powstaje suchy proszek niklu, niepiroforyczny, używany, jak nikiel Raneya, głównie do redukcji związków nitrowych.

392. Tlenek niklawy *(Niccolum oxydatum)* NiO

$M = 74{,}69$

Własności. Jest to oliwkowy, krystaliczny proszek, żółknący przy ogrzaniu; gęstość 7,45. Topi się w temp. 2090°. Nie rozpuszcza się w wodzie. Związek ten rozpuszcza się w kwasach, amoniaku i roztworze cyjanku potasowego dając sole.

Otrzymywanie (I)

$$NiCO_3 \longrightarrow NiO + CO_2$$

W rurze ze szkła trudno topliwego umieszczamy suchy, czysty węglan niklawy. Rurę napełniamy suchym, czystym azotem oraz prażymy silnie (350°) węglan niklawy w strumieniu suchego azotu dopóty, dopóki wydziela się z niego dwutlenek węgla (gaz wypływający z rury powoduje zmętnienie wody barytowej).

Otrzymywanie (II)

$$Ni(NO_3)_2 \longrightarrow NiO + N_2O_3 + O_2$$

75 g czystego, sproszkowanego pumeksu wygotowujemy ze stężonym kwasem azotowym i wodą, sączymy i suszymy w temp. 120°, a następnie mieszamy ze stopioną mieszaniną 300 g czystego azotanu niklawego i 6 ml wody. Mieszaninę suszymy, proszkujemy i prażymy w zamkniętym tyglu niklowym w temp. 350—400° przez 6 godz do zaprzestania wydzielania się brunatnych tlenków azotu. Po ochłodzeniu pozostałość proszkujemy i prażymy w rurze szklanej w strumieniu suchego dwutlenku węgla w temp. 650°. Powstaje tlenek niklawy osadzony na pumeksie, używany jako katalizator.

393. Trójtlenek niklu *(Niccolum trioxydatum)* Ni_2O_3

$M = 165{,}38$

Własności. Jest to czarnoszary proszek o gęstości 4,83. Przy ogrzaniu w temp. 600° oddaje cząsteczkę tlenu i przechodzi w tlenek niklawy. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w kwasach nieorganicznych, amoniaku i roztworze cyjanku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$2NiSO_4 + 4NaOH + NaOCl \longrightarrow Ni_2O_3 + 2Na_2SO_4 + NaCl + 2H_2O$$

Przyrządzamy roztwór podchlorynu sodowego i wodorotlenku sodowego. Do przesączonego roztworu 50 g wodorotlenku sodowego w 300 ml wody, chłodzonego lodem, wpuszczamy około 8—16 g chloru tak, aby temperatura cieczy utrzymywała się poniżej 5°. Roztwór mieszamy i chłodzimy, po czym powoli, mieszając, dodajemy przesączony roztwór 26 g krystalicznego siarczanu niklawego w 100 ml wody. Tworzy się czarny osad. Ciecz z osadem odstawiamy na kilka godzin w temperaturze pokojowej, gotujemy przez $\frac{1}{2}$ godz, po czym odsączamy osad i przemywamy go gorącą wodą, aż przesącz nie zawiera chlorków. Czarny osad suszymy w temperaturze pokojowej. Związek ten ma nieustaloną budowę chemiczną; jedni uważają go za trójtlenek niklu, inni zaś — za mieszaninę dwutlenku niklu NiO_2 z tlenkiem niklawym NiO.

Otrzymywanie (II)

$$2Ni(NO_3)_2 + 6KOH + Br_2 \longrightarrow Ni_2O_2(OH)_2 + 4KNO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

Wlewamy do zlewki roztwór 50 g azotanu niklawego w 750 ml wody, mieszamy i w temp. 25° wkraplamy roztwór 6 ml bromu w 27,5 g KOH i 150 ml wody. Powstaje brunatnoczarny osad. Po reakcji osad przemywamy kilkakrotnie wygotowaną wodą i suszymy nad kwasem siarkowym.

Otrzymywanie (III)

$$2NiCO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Ni_2O_3 + 2HCl + 2CO_2$$

Bełtamy 20 g czystego węglanu niklawego z wodą i nasycamy chlorem, aż powstanie czarny osad trójtlenku niklu. Osad zadany rozcieńczonym kwasem solnym nie powinien wydzielać dwutlenku węgla. Odsączamy go, przemywamy wodą i suszymy.

Analiza. Trójtlenek niklu oznaczamy podobnie jak inne nadtlenki, ogrzewając go ze stężonym kwasem solnym w aparacie destylacyjnym i chwytając wydzielający się chlor do roztworu jodku potasu w odbieralniku. Wydzielony jod miareczkujemy 0,1n $Na_2S_2O_3$.

394. Chlorek niklawy *(Niccolum chloratum)* $NiCl_2$

$M = 129{,}60$

Własności. Tworzy żółte, higroskopijne łuski o gęstości 3,55. Sublimuje przy ogrzaniu. Wrze w temp. 973°. Rozpuszcza się w alkoholu i wodzie (w 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 64,2 g, w 100° — 87,6 g). Z wodą tworzy sól sześciowodną $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ o $M = 237{,}70$; są to zielone, higroskopijne kryształy, dobrze rozpuszczalne w etanolu i wodzie (w 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 254 g, w 100° — 599 g).

Otrzymywanie (I)

$$NiCO_3 + 2HCl \longrightarrow NiCl_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 200 ml 38%-owego kwasu solnego i 200 ml wody. Do roztworu tego dodajemy powoli 119 g suchego węglanu niklawego. Węglan rozpuszcza się, wydziela się dwutlenek węgla, a roztwór przybiera zielone zabarwienie. Roztwór ten gotujemy i na gorąco dodajemy jeszcze nieco węglanu niklawego dopóty, dopóki rozpuszcza się on i część jego pozostaje w nadmiarze. Sączymy na gorąco, przesącz z lekka zakwaszamy kwasem solnym i silnie zagęszczamy do krystalizacji. Roztwór odstawiamy

na dzień w lodówce do krystalizacji, odsączamy kryształy sześciowodnego chlorku niklawego i suszymy je w eksykatorze. Po zagęszczeniu przesączu otrzymujemy jeszcze nowe porcje tej soli.

Otrzymywanie (II)

$NiCl_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$ $\qquad$ $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 \longrightarrow NiCl_2 + 6NH_3$

10 g niklu rozpuszczamy w stężonym kwasie azotowym (50—55 g kwasu o $d = 1{,}4$) odparowujemy przesączony roztwór do sucha i rozpuszczamy go w możliwie małej ilości wody. Dodajemy stężonego amoniaku, aby po podgrzaniu wytrącony wodorotlenek niklawy rozpuścił się w cieczy. Ciecz sączymy (w skład osadu wchodzą wodorotlenki żelaza i glinu). Do przesączu dodajemy 25 ml nasyconego przesączonego roztworu chlorku amonowego w stężonym amoniaku i przez powstały roztwór przepuszczamy przez godzinę szybki strumień powietrza. Do roztworu dodajemy następnie nasyconego roztworu chlorku amonowego w stężonym amoniaku. Wytrąca się krystaliczny osad, który po ochłodzeniu płynu odsączamy. Z przesączu możemy wysolić resztę soli dodając sproszkowanego chlorku amonowego. Osad przemywamy 3 razy mieszaniną nasyconego roztworu chlorku amonowego z równą objętością stężonego amoniaku, 3 razy stężonym amoniakiem, 1 raz mieszaniną amoniaku z alkoholem i 1 raz alkoholem. Sól tę suszymy w temp. 100°. Wydajność 28—30 g.

Otrzymane suche połączenie chlorku niklawego z amoniakiem ogrzewamy w tyglu porcelanowym, najpierw na łaźni piaskowej, potem silniej na ogniu, aż przestanie wydzielać się amoniak. Pozostaje żółta masa bezwodnego chlorku niklawego, którą od razu umieszczamy w szczelnie zakorkowanym naczyniu. Bezwodny chlorek niklawy otrzymujemy z soli krystalicznej również przez gotowanie z nadmiarem chlorku tionylu.

395. Azotan niklawy *(Niccolum nitricum)* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$M = 290{,}80$

Własności. Tworzy zielone, higroskopijne kryształy; gęstość 2,05. Topi się w temp. 56,7°. Wrze w temp. 136,7° (w wodzie krystalizacyjnej). Rozpuszcza się w etanolu i amoniaku.

Rozpuszczalność azotanu niklawego w wodzie

[w gramach azotanu niklawego na 100 g nasyconego roztworu]

Temperatura	0°	20°	40°	60°	70°	90°
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	44,32	49,06	55			
$Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$				61,99	63,95	70,16

Gęstość wodnych roztworów $Ni(NO_3)_2$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,007	10	1,088	20	1,191
2	1,016	12	1,108	25	1,249
4	1,033	14	1,128	30	1,311
6	1,051	16	1,148	35	1,378
8	1,069	18	1,169		

Otrzymywanie (I)

$$NiCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Ni(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

119 g czystego węglanu niklawego rozpuszczamy na gorąco w 200 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$) i 100 ml wody. Roztwór sączymy, silnie zagęszczamy do krystalizacji i wstawiamy na noc do lodówki, po czym odsączamy wydzielone kryształy, wyciskamy i suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze. Przesącze po zagęszczeniu dają więcej tej soli.

Otrzymywanie (II)

$$3Ni + 8HNO_3 \longrightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

100 g niklu (czystego) rozpuszczamy na gorąco w 500—550 g stężonego kwasu azotowego ($d = 1{,}4$), dodając pod koniec reakcji 300 ml wody. Roztwór sączymy na gorąco i zagęszczamy do krystalizacji.

396. Siarczan niklawy *(Niccolum sulfuricum)* $NiSO_4$

$M = 154{,}75$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 3,68. W temp. 840° rozkłada się z wydzieleniem SO_3. Nie rozpuszcza się w acetonie, etanolu i eterze. Z wodą tworzy na zielono zabarwione hydraty. Sól siedmiowodna $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, o $M = 280{,}86$ i gęstości 1,948, traci cząsteczkę wody w temp. 31,5°, topi się w temp. 99°; traci sześć cząsteczek wody w temp. 103°. Sól sześciowodna $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, o $M = 262{,}84$ i gęstości 2,07, krystalizująca z wody w temp. 30—40°, w temp. 53° przechodzi z postaci kryształów tetragonalnych w postać kryształów jednoskośnych. Wszystkie te sole rozpuszczają się w etanolu i metanolu.

Rozpuszczalność siarczanu niklawego w wodzie

[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	30°	50°	60°	70°	80°	100°
$NiSO \cdot 7H_2O$	27,22	32	42,46	50				
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$				50,15	54,8	59,44	63,17	76,7

Gęstość wodnych roztworów $NiSO_4$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,009	10	1,109
2	1,020	12	1,133
4	1,042	14	1,158
6	1,063	16	1,183
8	1,085	18	1,209

Otrzymywanie (I)

$$NiCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NiSO_4 + CO_2 + H_2O$$

100 g węglanu niklawego rozpuszczamy na gorąco w 550 g 16%-owego kwasu siarkowego, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji. Roztwór chłodzimy poniżej temp. 15°. Odsączamy sól siedmiowodną, przemywamy ją nieco zimną wodą i suszymy. Po zagęszczeniu przesączów siarczan niklawy możemy wytrącić alkoholem.

Otrzymywanie (II)

Handlowy nikiel rozpuszczamy na gorąco w 7—8-krotnej ilości wody królewskiej, odparowujemy do sucha, rozpuszczamy w wodzie i sączymy. Do przesączu wkładamy kawałki cienkiej, czystej blachy żelaznej i zostawiamy na dzień w ciepłym miejscu. Żelazo wytrąca miedź z roztworu. Roztwór sączymy, nasycamy chlorem i dodajemy nadmiaru kwasu siarkowego, odparowujemy do sucha, aby odpędzić z płynu chlorowodór, rozpuszczamy pozostałość w wodzie, dodajemy węglanu barowego, ogrzewamy i odsączamy osad barowy zawierający żelazo i arsen. Przesącz zagęszczamy do krystalizacji; krystalizujemy go w temp. 15—20°. Odsączamy sól siedmiowodną i suszymy ją; resztę soli otrzymujemy z przesączów po zagęszczeniu.

Analiza. Siarczan niklawy do analiz może zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 1 mg% ogólnego azotu, 1 mg% ołowiu, 2 mg% kobaltu, 1 mg% Fe, 5 mg% Cu, 50 mg% Zn oraz 0,2% potasowców i wapniowców oznaczonych jako siarczany.

397. Siarczan niklawo-amonowy *(Niccolum-Ammonium sulfuricum)* $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

$M = 394{,}98$

Własności. Tworzy ciemnozielone kryształy; gęstość 1,923. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w wodzie (w 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 10,4 g, w 80° — 30 g).

Otrzymywanie

$$NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$$

100 g węglanu niklawego rozpuszczamy w 600 g 16%-owego kwasu siarkowego na gorąco oraz dodajemy do przesączonego roztworu przesączony roztwór 200 g siarczanu amonowego w 400 ml wody. Po ochłodzeniu wydzielają się kryształy, które odsączamy i przemywamy niewielką ilością zimnej wody. Kryształy oczyszczamy przez krystalizację z wody po zobojętnieniu roztworu amoniakiem. Wydajność 250 g.

398. Węglan niklawy *(Niccolum carbonicum)* $NiCO_3$

$M = 118{,}69$

Własności. Tworzy zielonawe kryształy. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w kwasach.

Otrzymywanie

$$NiCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow NiCO_3 + 2NaCl$$

100 g niklu rozpuszczamy w 960—1000 g 30%-owego kwasu azotowego na gorąco. Roztwór sączymy i odparowujemy do sucha, grzejąc pozostałość przez 3 godz w temp. 150°. Pozostałość tę rozpuszczamy w 1200 ml wody, sączymy i wytrącamy z roztworu miedź, umieszczając w gorącym roztworze druty z czystego żelaza. Roztwór sączymy, nasycamy chlorem i wygotowujemy z niego chlor. Roztwór ten gotujemy następnie z małym nadmiarem węglanu barowego (20 g) i odsączamy osad zawierający zanieczyszczenia (Fe, Al, As). Z przesączu wytrącamy bar kwasem siarkowym, sączymy i zadajemy przesącz nadmiarem przesączonego roztworu węglanu sodowego (500 g). Osad odsączamy i dokładnie przemywamy gorącą wodą, po czym rozpuszczamy w 500 ml gorącego kwasu solnego ($d = 1{,}124$), sączymy, rozcieńczamy 500 ml wody i nasycamy siarkowodorem oraz odstawiamy w zamkniętym naczyniu na dobę. Ciecz sączymy, wygotowujemy siarkowodór, znów sączymy i na gorąco wytrącamy 500 g krystalicznego węglanu sodowego, rozpuszczonego w małej ilości wrzącej wody. Osad przemywamy wodą przez dekantację, aż przesącze nie dają odczynu na chlorki i suszymy w temp. 100°.

399. Mrówczan niklawy *(Niccolum formicicum)* $Ni(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$

$M = 184{,}74$

Własności. Tworzy zielono zabarwione kryształy; gęstość 2,154. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się dobrze w wodzie.

Otrzymywanie

$$NiCO_3 + 2HCOOH \longrightarrow Ni(COOH)_2 + CO_2 + H_2O$$

Węglan niklawy, otrzymany przez wytrącenie 280 g siedmiowodnego siarczanu niklawego 300 g krystalicznego węglanu sodowego, sączymy i dokładnie przemywamy oraz rozpuszczamy w 200 g 50%-owego kwasu mrówkowego na gorąco. Roztwór sączymy, zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy na noc w lodówce i odsączamy wydzielone kryształy. Przesącze po zagęszczeniu dają jeszcze pewną ilość tego związku.

400. Cyjanek niklawy *(Niccolum cyanatum)* $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$

$M = 182{,}77$

Własności. Tworzy zielone kryształy. W temp. 200° traci wodę krystalizacyjną. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w amoniaku i roztworze cyjanku potasowego.

Otrzymywanie

$$NiSO_4 + 2KCN \longrightarrow Ni(CN)_2 + K_2SO_4$$

15 g krystalicznego siarczanu niklawego rozpuszczamy w 60 ml wody, sączymy i dodajemy do niego przesączonego roztworu 7,2 g cyjanku potasowego w 30 ml wody i 60 ml stężonego amoniaku. Roztwór ochładzamy lodem przez 15 min, sączymy i odstawiamy na kilkanaście dni. Zielona ciecz przybiera barwę stalową i wytrącają się z niej kryształy cyjanku niklawego, które odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w temp. 60°.

401. Kobalt *(Cobaltum)* Co

$A = 58{,}94$

Własności. Jest to krystaliczny, srebrzystoszary metal o gęstości 8,9. Topi się w temp. 1480°. Wrze w temp. 2900°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie azotowym. W kwasie solnym nie rozpuszcza się.

Otrzymywanie

$$Co_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Co + 3H_2O$$

Sproszkowany czysty kobalt otrzymujemy z tlenku kobaltawego lub trójtlenku kobaltu oraz ze szczawianu kobaltawego, prażąc je w rurze szklanej (550—600°) w strumieniu czystego, suchego wodoru tak długo, aż wydziela się para wodna. Związki te prażone w niższych temperaturach mogą dać kobalt piroforyczny, zapalający się na powietrzu.

Czysty, nie zawierający niklu, tlenek lub szczawian kobaltawy możemy otrzymać kilkoma metodami.

A. Techniczny chlorek kobaltawy rozpuszczamy w wodzie, zobojętniamy roztworem wodorotlenku sodowego i dodajemy przesączonego 10%-owego roztworu cyjanku potasowego, aby rozpuścił się osad cyjanku kobaltawego (który powstał najpierw) w nadmiarze cyjanku potasowego. Roztwór sączymy i doprowadzamy do niego chlor (lub dodajemy bromu) stale alkalizując go stężonym roztworem wodorotlenku sodowego. Wytrąca się czarny trójtlenek niklu, który odsączamy po godzinie. Przesącz zakwaszamy silnie kwasem solnym (wydziela się trujący cyjanowodór) i odparowujemy do sucha. Do pozostałości dodajemy mały nadmiar kwasu siarkowego i prażymy, aby usunąć nadmiar tego kwasu. Pozostałość zawierającą siarczan kobaltawy rozpuszczamy w wodzie, sączymy i strącamy z roztworu węglan kobaltawy na gorąco nadmiarem przesączonego roztworu węglanu sodowego. Powstały osad sączymy, przemywamy wodą, suszymy i prażymy (przechodzi on w czysty tlenek).

B. 56 g handlowego krystalicznego siarczanu kobaltawego rozpuszczamy w 200 ml wody, po czym do odsączonego roztworu dodajemy 120 g azotynu potasowego pod postacią przesączonego, nasyconego roztworu wodnego. Do cieczy tej, mieszając, powoli wkraplamy 50 ml 30%-owego kwasu octowego do odczynu kwaśnego. Otrzymany roztwór umieszczamy w płuczce, po czym przepuszczamy przez niego strumień powietrza przez godzinę, dopóki wydzielają się brunatne tlenki azotu. Powstaje żółty, krystaliczny osad azotynokobaltanu potasowego, który odsączamy po 12 godz i przemywamy wodą. Związek ten (prażony) przechodzi w czysty tlenek kobaltu.

402. Chlorek kobaltawy *(Cobaltum chloratum)* $CoCl_2$

$M = 129{,}87$

Własności. Tworzy niebieskie kryształy; gęstość 3,356. Sublimuje przy ogrzaniu. Wrze w temp. 1049°. Rozpuszcza się w etanolu (54,4%), metanolu (38,5%), acetonie (8,6%) oraz wodzie. Z wodą daje sól sześciowodną $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ o $M = 237{,}97$; są to czerwone kryształy o gęstości 1,924; topi się w temp. 86°, traci wodę krystalizacyjną w temp. 110°, rozpuszcza się w etanolu, acetonie i eterze (0,29%). Chlorek kobaltawy tworzy również sól dwuwodną $CoCl_2 \cdot 2H_2O$.

Rozpuszczalność chlorku kobaltawego

[w gramach na 100 g nasyconego roztworu]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	29,5	31,5	33,5	35,5					
$CoCl_2 \cdot H_2O$					41,0	44,0	47,5	49,5	51

Gęstość wodnych roztworów $CoCl_2$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,008	8	1,075	16	1,159
2	1,017	10	1,095	18	1,182
4	1,036	12	1,116	20	1,205
6	1,055	14	1,137	22	1,255
				24	1,285

Otrzymywanie

$$CoCO_3 + 2HCl \longrightarrow CoCl_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy na gorąco 119 g czystego węglanu kobaltawego w 300 g 25%-owego kwasu solnego. Po rozpuszczeniu płyn powinien mieć odczyn kwaśny. Roztwór chlorku kobaltawego sączymy i zagęszczamy do krystalizacji, wstawiamy na noc do lodówki, a następnie odsączamy wydzielone kryształy, wyciskamy i suszymy na powietrzu. Czerwone kryształy suszone w temp. 110° niebieszczeją i przechodzą w sól bezwodną. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy resztę tej soli. Bezwodny chlorek otrzymujemy z soli krystalicznej przez gotowanie z $SOCl_2$.

403. Azotynokobaltan sodowy *(Natrium Cobalti-nitrosum)*

$$Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot 0{,}5H_2O$$

$M = 412{,}99$

Własności. Tworzy pomarańczowe kryształy. Rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie

$$Co(NO_3)_2 + 7NaNO_2 + 2CH_3CO_2H \longrightarrow Na_3Co(NO_2)_6 + 2NaNO_3 + 2CH_3CO_2Na + NO + H_2O$$

Rozpuszczamy na gorąco 150 g azotynu sodowego w 150 ml wody. Roztwór sączymy, mieszamy, ochładzamy do temp. 40° i szybko dodajemy 50 g sproszkowanego, krystalicznego azotanu kobaltawego. Płyn mieszamy mechanicznie i wkraplamy 50 ml 50%-owego kwasu octowego. Powstałą ciecz umieszczamy w płuczce i przepuszczamy przez nią silny strumień powietrza, aby odpędzić z niej tlenki azotu; po czym roztwór odstawiamy na noc i odsączamy od zanieczyszczeń. Do przesączu dodajemy 210—230 ml 95%-owego alkoholu, mieszamy, odstawiamy na noc w lodówce i odsączamy wytrącone pomarańczowe kryształy, które przemywamy parokrotnie (po 20—15 ml) alkoholem i eterem. W celu oczyszczenia kryształy rozpuszczamy w możliwie

małej ilości wody, roztwór sączymy i wytrącamy z niego kryształy równą objętością alkoholu. Roztwór z kryształami odstawiamy do lodówki na 12 godz. Po upływie tego czasu kryształy odsączamy oraz przemywamy alkoholem i eterem. Wydajność ok. 50 g.

Analiza. Otrzymany związek powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 2 mg% Fe.

404. Azotan kobaltawy *(Cobaltum nitricum)* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$M = 291{,}05$

Własności. Tworzy czerwone, higroskopijne kryształy; gęstość 1,87. Topi się w temp. poniżej 100°. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. W temp. 55° traci 3 cząsteczki wody krystalizacyjnej. Rozpuszcza się w acetonie, etanolu (w 100 ml etanolu w temp. 12° rozpuszcza się 100 g tego związku) i wodzie.

Zawartość procentowa azotanu kobaltawego
[w 100 g nasyconych roztworów wodnych]

Temperatura	0°	20°	40°	60°	70°	80°	90°
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	45,66	50	55,9				
$Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$				62	64,89	68	77

Gęstość wodnych roztworów $Co(NO_3)_2$ w temp. 17,5°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0092	9	1,0818	17	1,1602	25	1,2538	33	1,3613
2	1,0184	10	1,0906	18	1,1714	26	1,2668	34	1,3754
3	1,0276	11	1,1000	19	1,1826	27	1,2798	35	1,3896
4	1,0368	12	1,1094	20	1,1936	28	1,2928	36	1,4049
5	1,0462	13	1,1188	21	1,2056	29	1,3058	37	1,4202
6	1,0729	14	1,1282	22	1,2176	30	1,3190	38	1,4355
7	1,0640	15	1,1378	23	1,2296	31	1,3331	39	1,4508
8	1,0729	16	1,1490	24	1,2416	32	1,3472	40	1,4662

Otrzymywanie (I)

$$CoCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Co(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy na gorąco 119 g węglanu kobaltawego w 510 g 25%-owego kwasu azotowego. Otrzymany roztwór sączymy, zagęszczamy na syrop do krystalizacji, zaszczepiamy kryształkiem azotanu kobaltawego i wstawiamy w zamkniętym naczyniu do lodówki na kilka dni. Odsączamy wydzielone kryształy, po czym wyciskamy i suszymy je na talerzu porowatym w eksykatorze. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy więcej tego związku chemicznego.

Otrzymywanie (II)

$$3Co + 8HNO_3 \longrightarrow 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

59 g kobaltu w małych kawałkach rozpuszczamy na gorąco w 250—300 g stężonego kwasu azotowego ($d = 1{,}4$). Po rozpuszczeniu dodajemy do roztworu 200 g wody i sączymy go na gorąco. Zagęszczamy do krystalizacji tak, jak podano wyżej. Sól tę oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Analiza. Azotan kobaltawy do analiz powinien zawierać najwyżej: 10 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 1 mg% metali ciężkich (Pb), 1 mg% Fe, 5 mg% Zn, 1 mg% Cu, 5 mg% Mn oraz 0,1% potasowców i wapniowców obliczonych jako siarczany.

405. Siarczan kobaltawy *(Cobaltum sulfuricum)* $CoSO_4$

$M = 155{,}00$

Własności. Tworzy czerwony proszek o gęstości 3,71. Topi się w temp. 989°. Rozpuszcza się w metanolu (18° — 1,04%) i wodzie. Z wodą tworzy sól siedmiowodną $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ o $M = 281{,}11$; są to czerwone kryształy; gęstość 1,948, topi się w temp. 96,8°, traci wodę krystalizacyjną w temp. 420°, rozpuszcza się w metanolu i etanolu (2,5% w temp. 3°).

Zawartość $CoSO_4$ w 100 g nasyconych roztworów wodnych

Temperatura	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
$CoSO_4$	20,35	21,88	23,37	24,83	26,58	28,16	29,76	31,44	32,81

Rozpuszczalność siarczanu kobaltawego w wodzie

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	100°
$CoSO_4$	25,55	30,55	36,21	42,26	48,85	55,2	60,4	65,7	70	83

Gęstość wodnych roztworów $CoSO_4$ w temp. 25°

%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0072	6	1,0588
2	1,0174	8	1,0800

Otrzymywanie

$$CoCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CoSO_4 + CO_2 + H_2O$$

119 g węglanu kobaltawego rozpuszczamy na gorąco w 395 g 25%-owego kwasu siarkowego. Roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy i po zaszczepie-

niu kryształkiem siarczanu kobaltawego odstawiamy w lodówce do krystalizacji na kilka dni. Odsączamy wydzielone kryształy, wyciskamy je, przemywamy alkoholem oraz suszymy. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy nowe porcje kryształów.

406. Węglan kobaltawy *(Cobaltum carbonicum)* $CoCO_3$

$M = 118{,}94$

Własności. Tworzy czerwone kryształy; gęstość 4,13. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie i amoniaku; rozpuszcza się w kwasach.

Otrzymywanie

$$Co(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CoCO_3 + 2NaNO_3$$

Rozpuszczamy 291 g krystalicznego azotanu kobaltawego w 500 ml gorącej wody i sączymy. Do przesączu dodajemy, mieszając, przesączonego, gorącego roztworu 295 g krystalicznego węglanu sodowego w 500 ml wody. Płyn gotujemy przez kilka minut, chłodzimy i wymywamy powstały osad wodą przez dekantację, aż przesącze nie będą zasadowe. Osad odsączamy i suszymy w temp. 100°.

407. Octan kobaltawy *(Cobaltum aceticum)* $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

$M = 249{,}05$

Własności. Tworzy czerwonofioletowe, higroskopijne kryształy; gęstość 1,705. W temp. 140° traci wodę krystalizacyjną. Rozpuszcza się w etanolu i wodzie.

Otrzymywanie

$$CoCO_3 + 2CH_3CO_2H \longrightarrow Co(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$$

119 g węglanu kobaltawego rozpuszczamy na gorąco w 410 g 30%-owego kwasu octowego. Otrzymany roztwór sączymy i silnie zagęszczamy do krystalizacji uważając, aby zawsze był kwaśny. Roztwór ten następnie odstawiamy na kilka dni w lodówce, po czym odsączamy wydzielone kryształy, wyciskamy je i suszymy w eksykatorze. Przesącze zagęszczamy do nowej krystalizacji.

408. Tlenek manganawy *(Manganum oxydatum)* MnO

$M = 70{,}93$

Własności. Tworzy zielonoszare kryształy; gęstość 5,18. Topi się w temp. 1650°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasach i roztworze chlorku amonowego.

Otrzymywanie

$$MnO_2 + H_2 \longrightarrow MnO + H_2O$$

W rurze ze szkła trudno topliwego umieszczamy suchy, syntetyczny dwutlenek manganu. Rurę wypełniamy wodorem i podgrzewamy do temp. 280°. W temperaturze tej tworzy się tlenek manganawy i para wodna. Rurę ogrzewamy i przepuszczamy przez nią powolny strumień wodoru dopóty, dopóki wydzielające się z rury gazy zawierają parę wodną (tworzenie się rosy po ochłodzeniu).

Zamiast dwutlenku manganu można ogrzewać Mn_3O_4 lub szczawian manganawy, powstający przy działaniu kwasu szczawiowego na węglan manganawy lub przy dodaniu do roztworu chlorku manganawego roztworu szczawianu potasowego.

Analiza. Tlenek manganawy możemy oznaczać acydymetrycznie. Rozpuszczamy go w nadmiarze kwasu solnego i miareczkujemy nadmiar 0,1n NaOH wobec oranżu metylowego.

409. Wodorotlenek manganawy *(Manganum hydroxydatum)* $Mn(OH)_2$

$M = 88{,}95$

Własności. Tworzy różowobiałe kryształy; gęstość 3,258. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie; nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w kwasach i roztworze chlorku amonowego.

Otrzymywanie

$$MnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Mn(OH)_2 + 2NaCl$$

W kolbce napełnionej azotem umieszczamy 510 g roztworu chlorku manganawego ($d = 14{,}5°$ Bé), podgrzewamy do temp. 80° i powoli, mieszając, przez rozdzielacz wlewamy 180 g roztworu wodorotlenku sodowego ($d = 25°$ Bé). Ciecz gotujemy i szybko sączymy w atmosferze azotu, ponieważ związek ten łatwo utlenia się na powietrzu. Osad przemywamy dokładnie wrzącą wodą, alkoholem i eterem oraz suszymy w próżni.

Analiza. Wodorotlenek manganawy oznaczamy podobnie jak tlenek manganawy.

410. Dwutlenek manganu *(Manganum bioxydatum)* MnO_2

$M = 86{,}93$

Własności. Tworzy czarne kryształy lub czarny proszek o gęstości 5,026. Oddaje tlen przy ogrzaniu do temp. 535°. Rozpuszcza się w kwasie solnym;

nie rozpuszcza się w kwasie azotowym. Tworzy związek uwodniony $MnO(OH)_2$ o $M = 104{,}95$; jest to czarny, bezpostaciowy proszek o gęstości 2,58, prawie nierozpuszczalny w wodzie.

Otrzymywanie (I)

$$MnCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

$$Mn(NO_3)_2 \longrightarrow MnO_2 + N_2O_4$$

W parownicy porcelanowej do 50 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$) dodajemy 23 g węglanu manganawego. Mieszaninę po wymieszaniu odparowujemy do sucha i ogrzewamy w temp. 200°, aż przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu. Ślady zanieczyszczeń z bezwodnego dwutlenku manganu można usunąć przemywając go kwasem azotowym i wodą.

Bezwodny dwutlenek manganu można też otrzymać przez dodawanie chloranu potasowego małymi porcjami do wrzącego, stężonego kwasu azotowego, w którym rozpuszczono siarczan manganawy. Wytwarza się czarny osad, który odsączamy, gdy przesącz nie zawiera manganu, przemywamy wodą i suszymy w temp. 150°.

Związek ten powstaje również przez ostrożne ogrzewanie uwodnionego dwutlenku manganu.

Otrzymywanie (II)

$$MnCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O + Cl_2 \longrightarrow MnO(OH)_2 + 4NaCl + 2CO_2$$

Do przesączonego roztworu 140 g krystalicznego węglanu sodowego dodajemy, mieszając, przesączony roztwór 40 g krystalicznego chlorku manganawego w 150 ml wody. Powstaje osad węglanu manganawego. Roztwór nasycamy chlorem tak, aby ciecz nawet po upływie doby wydawała silną woń chloru. Tworzy się czarny osad, który odsączamy i przemywamy wodą. Ślady węglanu manganawego z osadu przemywamy rozcieńczonym kwasem azotowym i wodą. Osad suszymy w temp. 100°.

Otrzymywanie (III)

$$MnSO_4 + 2NH_4OH + H_2O_2 \longrightarrow MnO(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

W zlewce szklanej mieszamy roztwór 250 g 10%-owego amoniaku z 250 ml wody, 300—400 ml 3%-owego roztworu nadtlenku wodoru i 250 ml wody. Do otrzymanego roztworu, mieszając, dodajemy przesączony roztwór 50 g krystalicznego siarczanu manganawego w 1000 ml wody. Ciecz mieszamy przez godzinę i odstawiamy na dobę, po czym zlewamy ją znad ciemnego osadu, a osad przemywamy dokładnie wodą przez dekantację, sączymy go i suszymy w temp. 100°.

Analiza. 1 g dwutlenku manganu umieszczamy w kolbie i dodajemy 75 ml roztworu siarczanu żelazawego (100 g $FeSO_4$, 100 ml kwasu siarkowego o $d = 1{,}84$, wody do 1000 ml). Kolbę zamykamy korkiem z wentylem (Bunsena) nie pozwalającym na przenikanie powietrza i ogrzewamy tak długo, aż dwutlenek manganu rozpuści się. Po ochłodzeniu dodajemy 200 ml wody i miareczkujemy 0,5n $KMnO_4$. Równocześnie wykonujemy ślepą próbę. Różnica obu miareczkowań daje nam ilość ml 0,5n roztworu zredukowanego przez dwutlenek manganu. 1 ml 0,5n $KMnO_4$ odpowiada 21,732 mg MnO_2.

411. Hopkalit

Jest to mieszanina tlenków metali katalizująca utlenianie tlenku węgla do dwutlenku węgla.

Do gorącego roztworu 50 g wodorotlenku sodowego w 1 l wody wkraplamy, mieszając, nasycony, gorący roztwór 125 g krystalicznego siarczanu miedziowego. Powstały osad tlenku miedziowego przemywamy gorącą wodą do zaniku alkalicznego odczynu. W drugiej zlewce rozpuszczamy 60 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody, chłodzimy lodem i dodajemy 100 ml 30%-owego roztworu nadtlenku wodoru silnie mieszając ciecz. Ciecz tę następnie szybko mieszamy z ochłodzonym lodem roztworem 170 g pięciowodnego siarczanu manganawego w 1 l wody. Nadmiar nadtlenku wodoru rozkładamy krótkim ogrzewaniem do wrzenia. Powstały osad dwutlenku manganu przemywamy wodą do zaniku odczynu alkalicznego.

Osady tlenku miedziowego i dwutlenku manganu mieszamy z 1 l wrzącej wody. Osad przemywamy gorącą wodą, odsączamy i suszymy w temp. 200°.

412. Chlorek manganawy *(Manganum chloratum)* $MnCl_2$

$M = 125{,}84$

Własności. Tworzy różowe, higroskopijne kryształy; gęstość 2,977. Topi się w temp. 650°. Wrze w temp. 1190°. Rozpuszcza się w etanolu; nie rozpuszcza się w eterze. Z wodą tworzy różową, higroskopijną, krystaliczną sól czterowodną $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ o $M = 197{,}91$ i o gęstości 2,01; topi się ona w temp. 58°, traci wodę krystalizacyjną w temp. 198°, wrze w temp. 106°, rozpuszcza się w alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze.

Rozpuszczalność chlorku manganawego w wodzie

[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	63,4	68,1	73,9	81,71	88,59	98,15					
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$							108,6	110,6	112,7	114,1	115,3

Gęstość wodnych roztworów $MnCl_2$ w temp. 18°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,0069	10,069	10	1,0859	108,590	20	1,1846	236,920
2	1,0153	20,306	12	1,1046	132,552	22	1,2061	265,342
4	1,0324	41,296	14	1,1238	157,332	24	1,2283	294,792
6	1,0498	62,988	16	1,1435	182,960	26	1,2511	325,286
8	1,0676	85,408	18	1,1638	209,484	28	1,2746	356,888
						30	1,2988	389,640

Otrzymywanie

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

500 g braunsztynu w małych kawałkach rozpuszczamy w kolbie (na gorąco) w 2000 ml stężonego kwasu solnego. Wydziela się gazowy chlor. Płyn sączymy i odparowujemy do sucha w parownicy. Pozostałość rozpuszczamy w 1000 ml wrzącej wody. Z płynu bierzemy 100 ml i wytrącamy nadmiarem roztworu węglanu sodowego. Wytrącony węglan manganawy przemywamy dokładnie przez dekantację i dodajemy go do ogólnej ilości roztworu chlorku manganawego. Płyn mieszamy i gotujemy, aż przesącz nie będzie wykazywał obecności żelaza (z żelazocyjankiem potasu nie niebieski, tylko biały osad). Płyn sączymy, zakwaszamy słabo kwasem solnym i zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy na dobę w lodówce i odsączamy 750 g czterowodnego chlorku manganawego. Sól ta osuszona w suszarce w temp. 200° przechodzi w sól bezwodną.

Analiza. 0,25 g chlorku manganawego rozpuszczamy w 20 ml wody, dodajemy 5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i 30 ml 0,1n $AgNO_3$. Nadmiar azotanu srebrowego miareczkujemy 0,1n NH_4CNS wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 9,8955 mg $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Chlorek manganawy do analiz nie powinien zawierać więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% SO_4, 0,8 mg% metali ciężkich (Pb), 0,5 mg% Fe, 10 mg% Zn, 10 mg% Ca, 0,1% wapniowców i potasowców jako siarczany, ani pobierać więcej niż 0,5 mg% O (ciała redukujące nadmanganian potasowy).

413. Siarczek manganawy *(Manganum sulfuratum)* MnS

$M = 86{,}99$

Własności. Tworzy zielone kryształy lub różowy, bezpostaciowy proszek; gęstość 3,99. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie i roztworze siarczku amonowego; rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach.

Otrzymywanie

$$MnCl_2 + H_2S + 2NH_4OH \longrightarrow MnS + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Rozpuszczamy w 1000 ml wody 40 g krystalicznego chlorku manganawego i 10 g chlorku amonowego. Roztwór ten sączymy i umieszczamy w kolbie

zamkniętej korkiem z rurką do doprowadzania gazu i drugą rurką do odprowadzania gazu. Kolbę napełniamy azotem i przez rurkę odprowadzającą wlewamy 50—60 ml $10^0/_0$-owego amoniaku. Ciecz mieszamy i nasycamy ją siarkowodorem. Wytrąca się różowy siarczek manganawy. Osad ten przemywamy przez dekantację wygotowaną wodą nasyconą siarkowodorem, sączymy w atmosferze azotu, i suszymy w strumieniu suchego dwutlenku węgla w temp. 70°, ogrzewając go w rurze szklanej. Z osadu usuwamy ślady siarki wymywając ją dwusiarczkiem węgla.

414. Siarczan manganawy *(Manganum sulfuricum)* $MnSO_4$

$M = 150{,}99$

Własności. Jest to czerwony proszek; gęstość 3,25. Topi się w temp. 700°. Rozkłada się w temp. 850°. Rozpuszcza się w etanolu, nie rozpuszcza się w eterze. Z wodą tworzy sole jedno-, dwu-, trój-, cztery-, pięcio-, sześcio- i siedmiowodne. Najczęściej jest używana sól czterowodna $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ o $M = 223{,}05$; tworzy ona różowe kryształy, gęstość 2,107, trwałe w temp. 18—30°, nierozpuszczalne w etanolu.

Rozpuszczalność siarczanu manganawego w wodzie

[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	59,5	62,9	67,76							
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$		64,5	66,44	68,8	72,6					
$MnSO_4 \cdot H_2O$					58,17	55,0	52,0	48,0	42,5	34,0

Gęstość wodnych roztworów $MnSO_4$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0089	8	1,0807	16	1,1714	24	1,2725
2	1,0188	10	1,1025	18	1,1956	26	1,2997
4	1,0389	12	1,1248	20	1,2205	28	1,3277
6	1,0595	14	1,1478	22	1,2461	30	1,3565

Otrzymywanie

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

500 g sproszkowanego braunsztynu zalewamy w parownicy porcelanowej 800 g stężonego kwasu siarkowego. Po wymieszaniu ogrzewamy mieszaninę

do temperatury czerwonego żaru, póki wydzielają się z niej dymy trójtlenku siarki. Po ochłodzeniu pozostałość rozpuszczamy we wrzącej wodzie. W przesączu strącamy ślady metali ciężkich siarkowodorem. Roztwór sączymy i wygotowujemy z niego siarkowodór. Otrzymany roztwór zagęszczamy, dodajemy nieco dwutlenku wodoru, aby utlenić sole żelaza w postać trójwartościową, oraz gotujemy z małym nadmiarem węglanu manganawego, aż przesącz nie różowieje od siarkocyjanku amonowego. Płyn sączymy, lekko zakwaszamy kwasem siarkowym, zagęszczamy i szybko ochładzamy do krystalizacji. Odsączamy kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy na powietrzu. Z przesączów otrzymujemy nowe kryształy po zagęszczeniu. Wydajność 800—1000 g.

Analiza. Siarczan manganawy do analiz nie powinien zawierać więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 0,8 mg% metali ciężkich, 0,5 mg% Fe, 5 mg% Zn, 75 mg% Ca, 0,2% magnezu i potasowców jako siarczanów, ani pobierać więcej niż 0,5 mg% O (ciała redukujące $KMnO_4$).

415. Boran manganawy *(Manganum boricum)* $Mn(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$

$M = 176{,}60$

Własności. Jest to różowy proszek, nierozpuszczalny w wodzie.

Otrzymywanie

$$2MnSO_4 + Na_2B_4O_7 + H_2O \longrightarrow 2Mn(BO_2)_2 + 2NaHSO_4$$

Mieszamy roztwór 100 g krystalicznego siarczanu manganawego w 100 ml wody z przesączonym roztworem 95 g krystalicznego boraksu w 1000 ml wody. Powstaje różowy osad, który przemywamy wodą przez dekantację i suszymy.

416. Węglan manganawy *(Manganum carbonicum)* $MnCO_3$

$M = 114{,}93$

Własności. Tworzy różowe kryształy; gęstość 3,125. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu; nie rozpuszcza się prawie w wodzie; rozpuszcza się nieco w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla (0,026%); rozpuszcza się w kwasach; nie rozpuszcza się w amoniaku.

Otrzymywanie

$$MnSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow MnCO_3 + Na_2SO_4$$

500 g krystalicznego siarczanu manganawego (lub 500 g krystalicznego chlorku manganawego) rozpuszczamy w 5000 ml wygotowanej wody i sączymy. Do roztworu tego dodajemy, mieszając, przesączony roztwór 650 g krystalicz-

nego węglanu sodowego w 5000 ml wody wygotowanej, nie zawierającej tlenu. Powstaje osad węglanu manganawego, który przemywamy wodą przez dekantację, aż przestanie wykazywać obecność chlorków i siarczanów Cl i SO_4, po czym sączymy i suszymy w temp. 50—60°. Wydajność 200—225 g (z chlorku manganowego 250—300 g).

Analiza. Sól tę oznaczamy rozpuszczając ją w nadmiarze 0,1n HCl. Nadmiar ten miareczkujemy 0,1n NaOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 5,744 mg $MnCO_3$.

417. Octan manganawy *(Manganum aceticum)* $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

$M = 245{,}04$

Własności. Tworzy czerwone kryształy; gęstość 1,589. Rozpuszcza się w wodzie i etanolu.

Otrzymywanie

$$MnCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Mn(CH_3COO)_2 + CO_2 + HO_2$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy 115 g węglanu manganowego w 440 g 30%-owego kwasu octowego. Roztwór sączymy i zagęszczamy do krystalizacji uważając, aby cały czas był kwaśny; odstawiamy na parę dni do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy.

418. Siarczan manganowy *(Manganum sulfuricum oxydatum)* $Mn_2(SO_4)_3$

$M = 398{,}04$

Własności. Tworzy zielone, silnie higroskopijne kryształy, Rozkłada się pod wpływem wody i przy ogrzaniu do temp. 160°.

Otrzymywanie (I)

$$2KMnO_4 + 5H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4 + 4H_2O + 2O_2$$

Dodajemy 8 g sproszkowanego nadmanganianu potasowego do 100 ml stężonego kwasu siarkowego i ogrzewamy. W temperaturze powyżej 70° zielony płyn fioletowieje i wytrąca się osad $Mn_2(SO_4)_3H_2SO_4 \cdot 4H_2O$. Przy silniejszym ogrzaniu osad zielenieje. Roztwór ochładzamy i zlewamy fioletowy kwas znad zielonych kryształów, które odsączamy przez lejek z płytką ze szkła porowatego. Z osadu usuwamy resztę kwasu siarkowego podgrzewając go w parownicy na łaźni piaskowej. Związek ten możemy również otrzymać z uwodnionego dwutlenku manganu otrzymanego przez utlenianie chlorem wodnej

zawiesiny węglanu manganawego wobec węglanu sodowego. 105 g suchego, sproszkowanego, uwodnionego dwutlenku manganu rozcieramy ze 156 g stężonego kwasu siarkowego i ogrzewamy najpierw do temp. 110°, a następnie do 130°. Płyn zielenieje i wydziela się z niego tlen. Po ochłodzeniu do temp. 100° mieszaninę wylewamy na porowaty talerz podgrzewany do temp. 100°. Mieszanina ścina się na kryształy, które rozcieramy z bezwodnym kwasem azotowym i sączymy przez lejek z płytką ze szkła porowatego. Oczyszczanie kwasem azotowym można powtórzyć jeszcze raz. Z kryształów usuwamy resztę kwasu azotowego ogrzewając je w parownicy w temp. 150°.

Otrzymywanie (II)

Do 100 ml stężonego kwasu siarkowego w parownicy porcelanowej dodajemy powoli, mieszając, 20 g sproszkowanego nadmanganianu potasowego, mieszamy i ogrzewamy przez 10 min w temp. 60°. Roztwór podgrzewamy dalej w temp. 70—75°, aż przestanie się wydzielać tlen (samoogrzanie mieszaniny powyżej temp. 75° powoduje wybuch). Roztwór ogrzewamy dalej przez 10 min w temp. 140° i przez 15 min w temp. 200°, po czym ochładzamy i powstałe kryształy 2 razy przemywamy stężonym kwasem siarkowym przez dekantację. Odsączamy kryształy i suszymy je na talerzu porowatym w eksykatorze (z P_2O_5) przez 4 dni.

Otrzymywanie (III)

$$2MnSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2(SO_4)_3 + H_2$$

W zlewce szklanej umieszczamy roztwór 47,5 g siarczanu manganawego (krystalicznego) w 45 ml wody, zmieszany z 75 g 80%-owego kwasu siarkowego. W roztworze umieszczamy katodę (blachę ołowianą). Wewnątrz walcowatej katody znajduje się przepona z porowatej porcelany wypełniona 80%-owym kwasem siarkowym — z anodą z blachy ołowianej. Płyn elektrolizujemy prądem o napięciu 5—10 woltów i gęstości na katodzie 5—16 amperów na dcm^2. Otrzymujemy roztwór siarczanu manganowego nadający się do reakcji chemicznych.

Jeśli elektrolizę w opisanych warunkach prowadzimy z roztworem 47,5 g siarczanu manganawo-amonowego $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ otrzymanego przez krystalizację roztworu 223 g czterowodnego siarczanu manganawego ze 132 g siarczanu amonowego w 45 ml wody i 79 ml 98%-owego kwasu siarkowego, to po przepuszczeniu 600 amperogodzin prądu krystalizuje zielony siarczan manganowo-amonowy $MnNH_4(SO_4)_2$. Z gorszym wynikiem elektrolizę można przeprowadzić bez przepony.

Analiza. Związki te miareczkujemy jodometrycznie. Dodajemy je do nadmiaru wodnego roztworu jodku potasowego, mieszamy, odstawiamy i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 0,8 mg czynnego tlenu.

419. Nadmanganian potasowy *(Kalium hipermanganicum)* $KMnO_4$

$M = 158{,}03$

Własności. Tworzy ciemnofioletowe kryształy; gęstość 2,703. Rozkłada się w temp. 240°. Rozpuszcza się dobrze w metanolu i acetonie. Pod wpływem etanolu rozkłada się.

Rozpuszczalność $KMnO_4$ w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	65°	75°
$KMnO_4$	2,83	4,4	6,4	9,0	12,56	16,89	22,2	25	32,4

Otrzymywanie

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 \longrightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

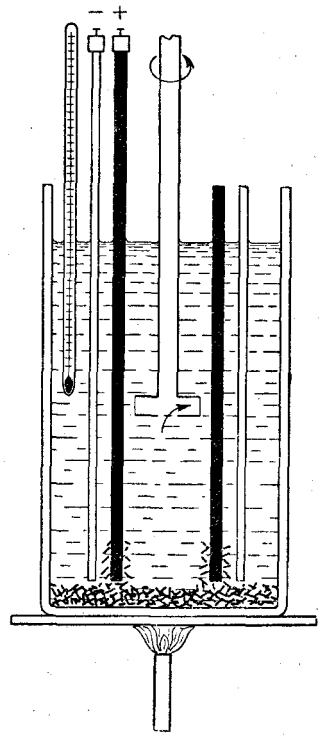
$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 + H_2O \longrightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 \cdot H_2O + 2K_2CO_3$$

W tyglu żelaznym lub szamotowym umieszczamy mieszaninę powstałą przez zmieszanie i wysuszenie 200 g wodorotlenku potasowego (rozpuszczonego w 200 ml wody) ze 100 g chloranu potasowego i 200 g sproszkowanego braunsztynu. Tygiel przykrywamy nakrywką i prażymy prawie do czerwoności, aż pobrana próbka będzie się w zupełności rozpuszczała w wodzie, barwiąc ją na zielono. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w 4000 ml gorącej wody i przez roztwór przepuszczamy na gorąco (40—60°) silny strumień dwutlenku węgla. Roztwór ciemnieje, wytrąca się dwutlenek manganu i barwa roztworu zmienia się z zielonej na fioletową. Gdy próbka roztworu na bibule nie daje zielonych plam, przerywamy nasycanie dwutlenkiem węgla, sączymy przez lejek z płytką ze szkła porowatego, przemywamy osad gorącą wodą i przesącze zagęszczamy do krystalizacji. Zagęszczony płyn wstawiamy na dobę do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy przez lejek z płytą ze szkła porowatego. Przesącze znów zagęszczamy, aby otrzymać nową porcję kryształów. Wydajność 60 g. Sól tę oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Na skalę większą nadmanganian potasowy można otrzymać przez zmieszanie 1000 g roztworu wodorotlenku potasowego $d = 1{,}44$ z 210 g sproszkowanego chloranu potasowego i 360 g sproszkowanego braunsztynu. Mieszaninę suszymy w panwi żelaznej, podgrzewamy 2—5 godzin w temp. 200—250° (termometr w osłonie metalowej używany jest jako mieszadło, rys. 223), następnie podgrzewamy silniej 2—3 godziny w około 500°, nie topiąc jej. Po ochłodzeniu stop proszkujemy i wygotowujemy gorącą wodą, sączymy i utleniamy elektrolitycznie.

Wlewamy roztwór do naczynia szklanego (rys. 224), w którym umieszczone są koncentrycznie dwie walcowate elektrody oddalone od siebie o 1 cm. Wewnętrzna katoda jest z blachy żelaznej, zewnętrzna anoda z blachy niklowej. Wewnątrz elektrod umieszczamy mieszadło mechaniczne, zewnątrz w cieczy — termometr. Do elektrolizy używamy zielonego wyciągu ze stopu zawierającego

Rys. 223.
Termometr
w osłonie metalowej



Rys. 224.
Elektrolityczne otrzymywanie
nadmanganianu potasowego

manganian potasowy ($d = 40°$ Bé). Podczas elektrolizy płyn podgrzewamy do 60°, po czym elektrolizujemy prądem o napięciu 2,5—2,7 wolt na końcach elektrod i gęstości 30—40 amperów na dcm^2 anody. Podczas elektrolizy płyn czerwienieje i fioletowieje i na dno naczynia opadają kryształy nadmanganianu potasowego. Po skończonej elektrolizie odsączamy kryształy, a przesącz zagęszczamy do ponownej krystalizacji. Otrzymany nadmanganian potasowy oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Metoda elektrolitycznego utleniania manganianu do nadmanganianu jest

ekonomiczniejsza, ponieważ w przypadku stosowania tej metody nie wytrąca się dwutlenek manganu jak przy metodzie nasycania dwutlenkiem węgla.

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2KMnO_4 + 2KOH + H_2$$

Przesącze po wykrystalizowaniu nadmanganianu potasowego zawierają dużo wodorotlenku potasowego, który po zagęszczeniu możemy użyć do nowych stopów z braunsztynem.

Analiza. 0,15 g nadmanganianu potasowego rozpuszczamy w 20 ml wody, rozcieńczamy 100 ml wody, dodajemy 2 g jodku potasowego i 20 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$). Wydzielony jod miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 3,1605 mg $KMnO_4$. Nadmanganian potasowy do analiz nie powinien zawierać więcej jak: 3 mg% Cl, 2 mg% SO_4, 3 mg% ogólnego azotu i 0,1 mg% As i nie powinien również zawierać chloranów.

420. Chrom *(Chromium)* Cr

$A = 52{,}01$

Własności. Jest to stalowoszary, twardy, krystaliczny metal o gęstości 6,92. Topi się w temp. 1615°. Wrze w temp. 2200°. Nie rozpuszcza się w wodzie. Kwasy: solny i siarkowy rozpuszczają go, kwas azotowy nie rozpuszcza.

Otrzymywanie (I)

$$2CrCl_3 + 3Mg \longrightarrow 2Cr + 3MgCl_2$$

100 g dwuchromianu potasowego rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody, dodajemy 400 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$) i powoli dodajemy 100 ml 80%-owego alkoholu. Roztwór zielenieje i tworzy się chlorek chromowy; dodajemy 160 g chlorku potasowego, sączymy, odparowujemy do sucha i suszymy dokładnie w suszarce, aby pozostałość stała się bezwodna. Pozostałość oczyszczamy mechanicznie od zielonych kawałków, proszkujemy i mieszamy z 50 g opiłków magnezowych, po czym prażymy przez pół godziny w tyglu szamotowym przykrytym nakrywką. Po ochłodzeniu wyjmujemy zawartość tygla, oczyszczamy ją od zewnętrznej warstwy, a następnie wygotowujemy z wodą i rozcieńczonym kwasem azotowym. Pozostaje metaliczny proszek chromu, który oczyszczamy przez dekantację wodą i suszymy. Wydajność 27 g.

Otrzymywanie (II)

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

W tyglu szamotowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 60 g suchego tlenku chromowego, 12 g stopionego trójtlenku chromu i 27 g opiłków glinowych. W środku mieszaniny umieszczamy zapłon z dwutlenku barowego i opił-

ków magnezowych, wkładamy w niego kawałek taśmy magnezowej i zapalamy ją. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja. Tygiel rozżarza się do białości; po ochłodzeniu mielemy jego zawartość i drogą szlamowania oddzielamy tlenek glinowy od kuleczek stopionego chromu.

421. Tlenek chromowy *(Chromium oxydatum)* Cr_2O_3

$M = 152{,}02$

Własności. Tworzy zielone kryształy; gęstość 5,21. Topi się w temp. 1990°. Nie rozpuszcza się w wodzie, kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie (I)

$$4(NH_4)_2CrO_4 \longrightarrow 2Cr_2O_3 + 8NH_3 + 4H_2O + 3O_2$$

W tyglu porcelanowym prażymy suchy chromian amonowy, aż przestanie wydzielać się amoniak. Pozostałość proszkujemy po ochłodzeniu.

Otrzymywanie (II)

$$K_2Cr_2O_7 + 3S \longrightarrow Cr_2O_3 + K_2S + 2SO_2$$

W porcelanowym tyglu umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 50 g dwuchromianu potasowego i 10 g siarki i prażymy przez godzinę. Sproszkowaną pozostałość wygotowujemy wodą parę razy odsączając osad tlenku chromowego, który suszymy w temp. 100°.

422. Wodorotlenek chromowy *(Chromium hydroxydatum)* $Cr(OH)_3$

$M = 103{,}3$

Własności. Tworzy bezpostaciowy, szarozielony lub szarofioletowy proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowych; nie rozpuszcza się prawie w amoniaku. Tworzy on związek uwodniony $Cr(OH)_3 \cdot 2H_2O$ o $M = 139{,}06$; jest to zielony proszek, który w temp. 100° traci 1 cząsteczkę wody.

Otrzymywanie

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

100 g trójtlenku chromu (lub dwuchromianu potasowego) i 150 g kwasu siarkowego rozpuszczamy w 300 ml wody, po czym wkraplamy do tej mieszaniny alkohol, aż roztwór po ogrzaniu przybierze zielone zabarwienie. Roztwór rozcieńczamy ośmiokrotną ilością wody, ogrzewamy do wrzenia, sączymy, gotujemy i strącamy wodorotlenek chromowy 5%-owym amoniakiem (1050 ml) tak, aż ciecz ma odczyn silnie alkaliczny.

Roztwór z osadem odstawiamy na noc, dekantujemy i przemywamy osad dokładnie wodą przez dekantację, po czym go odsączamy i suszymy w temp. 60°. Dla otrzymania związku bezwodnego osad suszymy w temp. 110—120°.

Związek ten można również otrzymać z 50 g siarczanu chromowo-potasowego rozpuszczonego w 500 ml wody. Z roztworu tego wodorotlenek chromowy wytrącamy roztworem 50 ml 10%-owego amonu z 55 ml wody.

423. Trójtlenek chromu *(Chromium trioxydatum)* CrO_3

[Kwas chromowy (*Acidum chromicum*)]

$M = 100{,}01$

Własności. Tworzy czerwone, higroskopijne kryształy; gęstość 2,7. Topi się w temp. 196°. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się w eterze i kwasie siarkowym.

100 g nasyconego roztworu wodnego trójtlenku chromu zawiera następujące ilości tego związku chemicznego: w 0° — 62,24 g, w 40° — 63,5 g, w 50° — 64,55 g, w 90° — 68,5 g i w 100° — 67,4 g.

Otrzymywanie

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_3 + 2KHSO_4 + H_2O$$

200 g sproszkowanego dwuchromianu potasowego rozpuszczamy w 500 ml wody i 1000 g stężonego kwasu siarkowego. Roztwór odstawiamy na noc i odsączamy wydzielone kryształki wodorosiarczanu potasowego (sącząc przez lejek z płytką ze szkła porowatego). Przesącz podgrzewamy do temp. 85°, dodajemy 275 g stężonego kwasu siarkowego i wody w takiej ilości, aby rozpuściły się wytrącone kryształy trójtlenku chromu. Roztwór odstawiamy w lodówce do krystalizacji, odsączamy wydzielone kryształy trójtlenku chromowego i suszymy je w eksykatorze próżniowym nad wodorotlenkiem potasowym.

Przez zagęszczenie przesączów otrzymujemy również trójtlenek chromu. Kryształy trójtlenku chromu rozcieramy z 50 g czystego kwasu azotowego ($d = 1{,}46$), odsączamy i ogrzewamy ostrożnie (aby ich nie stopić), w parownicy porcelanowej na łaźni piaskowej, do zaniku woni kwasu azotowego. Wydajność 150 g.

Analiza. 0,1 g trójtlenku chromu rozpuszczamy w 10 ml wody w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 2 g jodku potasowego i 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$). Roztwór dopełniamy 350 ml wody, miareczkujemy go 0,1n $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 3,3337 mg CrO_3. Trójtlenek chromu do analiz może zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 4 mg% NO_3, 20 mg% Al+Fe i 0,2% potasowców oznaczanych jako siarczany.

424. Chromian amonowy *(Ammonium chromicum)* $(NH_4)_2CrO_4$

$M = 152{,}09$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 1,91. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w etanolu; nieznacznie rozpuszcza się w acetonie. W 100 ml wody w temp. 30° rozpuszcza się 40,5 g tej soli.

Otrzymywanie

$$CrO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2CrO_4 + H_2O$$

100 g trójtlenku chromu rozpuszczamy, chłodząc lodem, w roztworze ok. 230 g stężonego amoniaku ($d = 0{,}9$) z 200 ml wody. Ciecz powinna mieć zabarwienie żółte i powinna wykazywać zapach amoniaku. Roztwór ten sączymy na ciepło, zagęszczamy do krystalizacji (najlepiej w próżni), odstawiamy na noc w lodówce i odsączamy wydzielone kryształy. Po zagęszczeniu przesączu otrzymujemy nową porcję kryształów. Związek ten można oczyścić przez krystalizację z wody zalkalizowanej amoniakiem.

Analiza. 0,1 g chromianu amonowego rozpuszczamy w 25 ml wody, dodajemy 1 g jodku potasowego i 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i po dwóch minutach miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 5,0696 mg chromianu amonowego.

Chromian amonowy powinien zawierać nie więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 4 mg% Ca i 0,2% potasowców oznaczonych jako siarczany.

425. Dwuchromian amonowy *(Ammonium bichromicum)* $(NH_4)_2Cr_2O_7$

$M = 252{,}1$

Własności. Tworzy pomarańczowe kryształy; gęstość 2,15. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się w etanolu; nie rozpuszcza się w acetonie. W 100 ml wody w temp. 15° rozpuszcza się 30,8 g tej soli, w 30° — 89 g.

Otrzymywanie

$$2CrO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O$$

100 g trójtlenku chromu rozpuszczamy w 100 ml wody oraz dodajemy 60 g 28%-owego amoniaku ($d = 0{,}9$) tak, aby powstał roztwór o pomarańczowym zabarwieniu i kwaśnym odczynie. Roztwór ten sączymy i zagęszczamy w próżni do krystalizacji, po czym chłodzimy i odsączamy wydzielone kryształy.

Związek ten można również otrzymać przez rozpuszczenie, w możliwie małej ilości ciepłej wody, 152 g chromianu amonowego i 100 g trójtlenku chromu.

426. Dwuchromian sodowy *(Natrium bichromicum)* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$

$M = 298{,}05$

Własności. Tworzy czerwone, higroskopijne kryształy; gęstość 2,52. W temp. 100° traci 2 cząsteczki wody. Topi się (bezwodny) w temp. 320°. W temp. 400° rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu. W 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 180 g bezwodnej soli, w 98° — 433 g. 100 g nasyconego, wodnego roztworu zawiera w temp. 0° — 61,98 g soli dwuwodnej, w 20° — 64 g, w 50° — 71 g, w 70° — 76 g i w 80° — 79 g.

Gęstość wodnych roztworów $Na_2Cr_2O_7$ w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
5	1,035	20	1,141	35	1,245
10	1,071	25	1,171	40	1,280
15	1,105	30	1,208	45	1,313
				50	1,343

Otrzymywanie

$$FeCr_2O_4 + 2CaO + 3O \longrightarrow FeO + 2CaCrO_4$$

$$CaCrO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2CrO_4 + CaCO_3$$

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

45 g sproszkowanego chromitu, 70 g suchego wapna gaszonego i 22,5 g prażonej sody mieszamy i proszkujemy, po czym prażymy w tyglu przez 8—10 godzin, mieszając łopatką żelazną. Po całkowitym utlenieniu stopu (określanie w próbkach stopu ilości kwasu chromowego przeprowadzamy jodometrycznie) ochładzamy go, proszkujemy i wygotowujemy wodą dodając sody, tak aby roztwór był zawsze silnie alkaliczny. Wygotowywanie powtarzamy kilka razy, aż roztwór przestanie zabarwiać się na żółto. Wygotowywanie możemy przyśpieszyć przez ogrzanie w autoklawie w temp. 120—130° sproszkowanego stopu z nadmiarem wodnego roztworu sody przez 2—3 godz. Płyny te sączymy i zagęszczamy do gęstości 1,5. Otrzymaną ciecz zakwaszamy 80%-owym kwasem siarkowym, aż wykaże obecność wolnego kwasu chromowego (zniebieszczenie papierka ze skrobią i jodkiem potasowym). Ciecz następnie ochładzamy do temp. 50° i odsączamy wytrącone kryształy siarczanu sodowego. Ciecz zagęszczamy dalej, odsączając po każdym zagęszczeniu siarczan sodowy, tak długo, aż jego gęstość, wynosi 1,7. Roztwór ten zawiera 16,5 g dwuchromianu sodowego w 100 ml wody. Po ochłodzeniu krystalizuje z niego dwuwodny dwuchromian, który odsączamy i suszymy w eksykatorze na

talerzu porowatym. Możemy go oczyścić przez krystalizację z wody, wysuszyć w temp. 100—120°, ostrożnie stopić w tyglu porcelanowym, wylać na płytę i pokruszyć po ochłodzeniu; w ten sposób otrzymuje się rozdrobnioną sól bezwodną.

Przemysł chemiczny wyrabia masowo tani dwuchromian sodowy; otrzymywanie jego w pracowni nie opłaca się.

Analiza. Dwuchromian sodowy oznaczamy ilościowo podobnie jak dwuchromian potasowy.

427. Chromian potasowy *(Kalium chromicum)* K_2CrO_4

$M = 194{,}21$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 2,732. Topi się w temp. 971°. Nie rozpuszcza się w alkoholu.

Rozpuszczalność K_2CrO_4 w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
K_2CrO_4	58,2	60	61,7	63,4	65,2	66,8	68,6	70,4	72,1	73,9	75,6

Gęstość wodnych roztworów chromianu potasowego w temp. 20°

%	Gęstość	%	Gęstość
5	1,041	25	1,227
10	1,084	30	1,281
15	1,129	35	1,339
20	1,176	40	1,399

Otrzymywanie

$$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 \longrightarrow 2K_2CrO_4 + CO_2$$

Rozpuszczamy na gorąco 250 g dwuchromianu potasowego, roztwór sączymy i dodajemy do niego porcjami 125 g czystego węglanu potasowego do zmiany barwy na żółtą; odczyn roztworu powinien być alkaliczny. Po ochłodzeniu z roztworu wytrącają się kryształy chromianu potasowego, które odsączamy, a przesącz zagęszczamy do ponownych krystalizacji. Wydajność 250—300 g.

Analiza. 0,3 g chromianu potasowego rozpuszczamy w 20 ml wody w kolbce ze szklanym korkiem, dodajemy 2 g jodku potasowego i 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$), po czym

kolbkę zamykamy korkiem i zawartość jej mieszamy. Po upływie 10 minut dodajemy 350 ml wody i miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada 6,4733 mg chromianu potasowego.

Chromian potasowy nie powinien zawierać więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 0,11% KOH, 10 mg% SO_4, 3 mg% Al, 5 mg% Ca i 25 mg% Na.

428. Dwuchromian potasowy *(Kalium bichromicum)* $K_2Cr_2O_7$

$M = 294{,}22$

Własności. Tworzy czerwone kryształy; gęstość 2,69. Topi się w temp. 398°. W temp. 500° rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność $K_2Cr_2O_7$ w wodzie

[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$K_2Cr_2O_7$	5	7	12	20	26	34	43	52	61	70	80

Gęstość wodnych roztworów dwuchromianu potasowego w temp. 20°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,0052	10,05	6	1,0408	62,45
2	1,0122	20,24	8	1,0554	84,43
4	1,0264	41,06	10	1,0703	107,0

Otrzymywanie (I)

$$2FeCr_2O_4 + 4K_2CO_3 + 7O \longrightarrow 4K_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4CO_2$$

$$4K_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2K_2Cr_2O_7 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

200 g sproszkowanego chromitu mieszamy z 400 g suchego węglanu potasowego i 40 g sproszkowanego azotanu potasowego. Mieszaninę umieszczamy w tyglu żelaznym, napełniając go mieszaniną do połowy, mieszamy prętem żelaznym i silnie podgrzewamy. Mieszanina zaczyna topić się i pienić. Ogrzewanie prowadzimy tak długo, aż przestaną wydzielać się bańki CO_2. Stop wylewamy następnie na płytę żelazną i po ochłodzeniu proszkujemy. Sproszkowany stop wygotowujemy kilka razy wodą, aż ta przestanie barwić się na żółto.

Otrzymany wyciąg wodny zakwaszamy z lekka 50%-owym kwasem siarkowym; przybiera on zabarwienie pomarańczowoczerwone. Ciecz gotujemy i sączymy, a przesącz zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu wytrącamy dwuchromian potasowy, który odsączamy i przemywamy niewielką ilością zimnej wody. Sól tę oczyszczamy przez krystalizację z wody.

Czysty dwuchromian potasowy otrzymujemy również rozpuszczając na gorąco 100 g dwuchromianu potasowego handlowego w 150 ml wody. Roztwór ten sączymy na gorąco przez lejek z płytką ze szkła porowatego; przesącz szybko mieszamy i chłodzimy. Dwuchromian potasowy wytrąca się w postaci krystalicznej mączki, którą odsączamy, przemywamy zimną wodą i suszymy w temp. 120—140°.

Otrzymywanie (II)

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$$

298 g krystalicznego dwuchromianu sodowego rozpuszczamy na gorąco w 300 ml wody i mieszamy z gorącym roztworem 149 g chlorku potasowego w 500 ml wody. Po ochłodzeniu z cieczy wykrystalizowuje dwuchromian potasowy, który odsączamy, przemywamy zimną wodą i krystalizujemy z wody. Po zagęszczeniu przesączów wytrąca się z nich jeszcze nieco tej soli.

Mieszanina chromowa.

Rozpuszczamy 60 g dwuchromianu potasowego w 270 ml wody i dodajemy 80—100 g stężonego kwasu siarkowego.

Analiza. 0,2 g dwuchromianu potasowego rozpuszczamy w 20 ml wody w kolbie ze szklanym korkiem. Do roztworu dodajemy 2 g jodku potasowego, 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$), mieszamy i po 10 minutach dodajemy 350 ml wody, po czym miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 4,9035 mg $K_2Cr_2O_7$.

Dwuchromian potasowy do analiz nie powinien zawierać więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 2 mg% Al, 2 mg% Ca i 15 mg% Na.

429. Chlorek chromylu *(Chromylium chloratum)* CrO_2Cl_2

$M = 154{,}92$

Własności. Jest to ciemnoczerwona, żrąca ciecz o gęstości 1,911. Krzepnie w temp. −96,5°, wrze w temp. 117° (760 mmHg). Rozpuszcza się w eterze i kwasie octowym. Pod wpływem wody i alkoholi rozkłada się.

Otrzymywanie (I)

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_2Cl_2 + 2Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

W tyglu stapiamy 200 g dwuchromianu potasowego w proszku ze 122 g sproszkowanej soli kuchennej. Stop wylewamy na płytę żelazną. Po ochłodzeniu stop proszkujemy i umieszczamy w kolbie aparatu destylacyjnego o szklanych szlifach. Do kolby dodajemy mieszaninę 134 ml stężonego kwasu siarkowego i 66 ml dymiącego kwasu siarkowego ($d = 1{,}906$) i zamykamy kolbę szklanym korkiem. Podczas dolewania kwasu kolbę chłodzimy lodem z solą. Zachodzi energiczna reakcja. Wytwarzający się chlorek chromylu destyluje do

odbieralnika chronionego od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapniowym. Mieszaninę w kolbie ogrzewamy tak długo, aż przestaną tworzyć się brunatne pary chlorku chromylu. Otrzymany chlorek chromylu zawiera nieco chloru. Chlor odpędzamy z chlorku przez przepuszczanie przez kolbę silnego strumienia suchego powietrza. Chlorek chromylu oczyszczamy przez ponowną destylację.

Otrzymywanie (II)

$$CrO_3 + 2HCl \longrightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

W kolbie chłodzonej lodem z solą umieszczamy roztwór 50 g trójtlenku chromu w 170 ml stężonego kwasu solnego i powoli porcjami dodajemy 100 ml stężonego kwasu siarkowego. Wytwarza się oleisty chlorek chromylu, który oddzielamy w rozdzielaczu, uwalniamy od rozpuszczonego chloru, przepuszczając przez niego strumień suchego powietrza i destylujemy. Wydajność 63 g.

Analiza. Pod wpływem wody chlorek chromylu rozkłada się, dając trójtlenek chromu i chlorowodór. Próbkę chlorku chromylu rozpuszczamy w wodzie i oznaczamy w niej: chlor argentometrycznie, a trójtlenek chromu jodometrycznie.

430. Chlorek chromawy *(Chromium bichloratum)* $CrCl_2$

$$M = 122{,}92$$

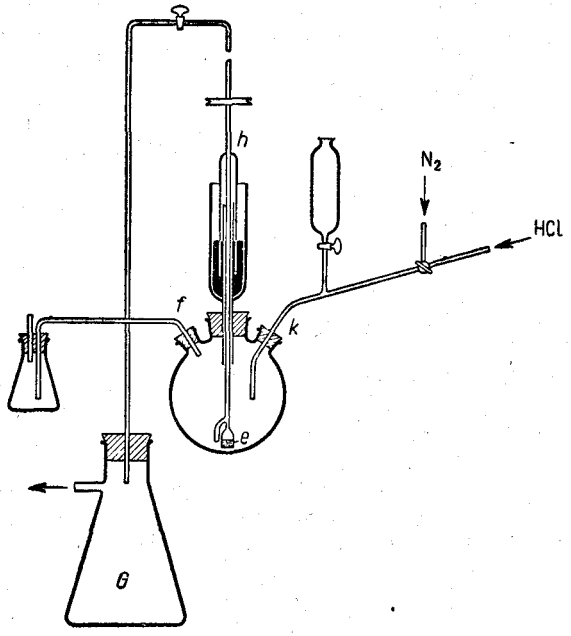
Własności. Tworzy białe, silnie higroskopijne, rozpływające się łatwo kryształy; gęstość 2,75. Rozpuszcza się dobrze w wodzie; rozpuszcza się trudno w etanolu; nie rozpuszcza się w eterze. Chlorek chromawy szybko utlenia się na powietrzu. Roztwory jego są zabarwione na niebiesko. Z wodą tworzy niebieską sól czterowodną $CrCl_2 \cdot 4H_2O$; są to niebieskie kryształy rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w stężonym kwasie solnym; sól ta w temp. 38° zabarwia się na zielono, a w temp. 51° traci cząsteczkę wody krystalizacyjnej.

Otrzymywanie (I)

$$Cr(O_2CCH_3)_2 + 2HCl + 4H_2O \longrightarrow CrCl_2 \cdot 4H_2O + 2CH_3CO_2H$$

Kolbę o trzech szyjkach (rys. 225) zaopatrujemy w mieszadło mechaniczne, z zamknięciem rtęciowym. Mieszadło zrobione jest z rurki szklanej zaopatrzonej u dołu płytką ze szkła porowatego *e*. W kolbie umieszczamy 17 g octanu chromawego i zatykamy ją korkami. Przez boczny korek przechodzi rurka *k* (zaopatrzona w odprowadzenie boczne z wkraplaczem, doprowadzająca azot i chlorowodór, poprzez kranik trójdrożny), która dochodzi prawie do dna kolby. Przez drugi boczny korek przechodzi rurka szklana *f* do odprowadzania doprowadzanych do kolby gazów. Aparat napełniamy azotem pozbawionym tlenu, ochładzając go lodem z solą w temp. 0°. Przez wkraplacz wlewamy 60 ml stężonego kwasu solnego oziębionego do temp. 0°. Powstały

osad mieszamy z kwasem aż do rozpuszczenia się. Do otrzymanego roztworu doprowadzamy następnie silny strumień chlorowodoru z azotem (gazy te nie powinny zawierać jako domieszki tlenu). Nasycanie roztworu trwa godzinę. W miarę nasycania wytrącają się niebieskie kryształy chlorku chromawego. Po zamknięciu rurki *f* do odprowadzania gazów odsysamy w kolbie osad od płynu za pomocą ssącego urządzenia *h e*, zainstalowanego w mieszadle, przez połączenie go poprzez kolbę-zbiornik *G* z pompą próżniową. Następnie przemywamy osad w atmosferze azotu 20 ml zimnego i stężonego kwasu sol-



Rys. 225. Otrzymywanie chlorku chromawego

nego, a następnie przemywamy acetonem. Wyjęty z kolby osad suszymy w strumieniu suchego azotu i przechowujemy w zatopionej rurce szklanej w atmosferze azotu. Wydajność około 17 g.

Otrzymywanie (II)

$$2CrCl_3 + H_2 \longrightarrow 2CrCl_2 + 2HCl$$

W elektrycznym piecu rurowym umieszczamy rurę ze szkła trudnotopliwego lub z kwarcu i prażymy ją w temp. 450° w strumieniu suchego wodoru przez godzinę. W rurze umieszczamy świeżo przesublimowany (w temp. 800°, w strumieniu suchego chlorowodoru) bezwodny chlorek chromowy. Przez rurę przepuszczamy mieszaninę równych objętości suchego wodoru i chlorowodoru (50 ml HCl i 50 ml H_2 na minutę) i ogrzewamy ją w temp. 500°. Podczas

redukcji chlorek chromowy bieleje i reakcja jest zakończona, gdy przybierze on białe zabarwienie. Rurę ochładzamy w strumieniu suchego dwutlenku węgla, po czym wysypujemy bezwodny chlorek chromawy do ampułki szklanej, gdzie zatapiamy go w atmosferze azotu.

Analiza. Chlorek chromawy możemy oznaczać jodometrycznie w roztworze wodnym bez dostępu powietrza (pod warstwą ligroiny) dodając nadmiar 0,1n jodu i miareczkując go 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi.

Chlorek chromawy możemy również oznaczać manganometrycznie dodając nadmiar roztworu siarczanu żelazowo-amonowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Nadmiar miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n jodu (lub $KMnO_4$) odpowiada 12,292 mg $CrCl_2$.

431. Octan chromawy *(Chromium biaceticum)* $Cr(CH_3COO)_2$

$M = 170{,}1$

Własności. Jest to czerwony proszek. Trudno rozpuszcza się w zimnej wodzie; dobrze rozpuszcza się w wodzie gorącej i kwasach.

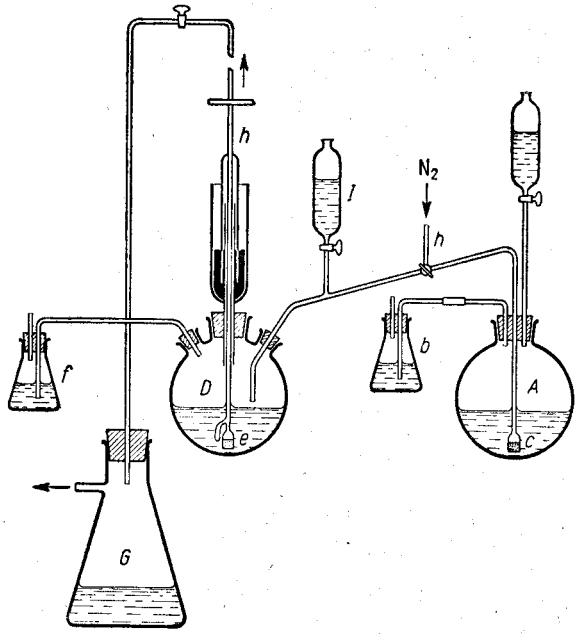
Otrzymywanie

$$2CrCl_3 + Zn \longrightarrow 2CrCl_2 + ZnCl_2$$

$$2CrCl_2 + 4CH_3CO_2Na \longrightarrow 2Cr(CH_3COO)_2 + 4NaCl$$

Do otrzymywania octanu chromawego służy aparat (rys. 226), który składa się z kolby *A* zamkniętej korkiem z wkraplaczem oraz dwoma bocznymi rurkami szklanymi. Jedna z nich jest połączona z wentylem bezpieczeństwa z wodą *b*, druga, dochodząca do dna kolby, ma na końcu wlutowane urządzenie filtracyjne z płytką ze szkła porowatego — *c*. Rurka ta łączy się z kolbą o trzech szyjkach *D*. W środkowej szyjce kolby *D* umocowany jest korek z mieszadłem o zamknięciu rtęciowym. Samo mieszadło jest wykonane z rurki szklanej i na końcu ma również wlutowaną płytkę ze szkła porowatego — *e* spełniającą rolę sączka. Druga szyjka kolbki zamknięta jest korkiem z rurką połączoną z wodnym wentylem bezpieczeństwa *f*, służącym do odprowadzania gazów. Trzecia szyjka jest zamknięta korkiem z nasadką, do której jest doprowadzany azot nie zawierający tlenu rurką *h*. W nasadce jest wmontowany wkraplacz *I* oraz rurka z kolby *A*. W kolbie *A* umieszczamy 30 g sześciowodnego chlorku chromowego rozpuszczone w 35 ml wody oraz wrzucamy 50 g cynku w drobnych kawałkach lub blaszkach. Przez wkraplacz do tej mieszaniny powoli wkraplamy 70 ml stężonego kwasu solnego. Chlorek chromowy redukuje się do niebieskiego chlorku chromawego. Gdy wydzielanie wodoru zmniejszy się, zamykamy wentyl bezpieczeństwa *b*. Ciśnienie wydzielającego się wodoru będzie przetłaczało przez filtr *c*, zatrzymujący kawałki cynku i zanieczyszczenia, ciecz z kolby *A* do kolby *D* uprzednio wypełnionej

azotem. Płyn ten mieszamy w atmosferze azotu i przez wkraplacz *I* dodajemy do niego powoli przesączony roztwór 84 g krystalicznego octanu sodowego w 100 ml wody, mieszając przy tym przez kilka minut. Powstaje czerwony octan chromawy. Zatrzymujemy mieszadło i łączymy jego rurkę z kolbą ssawkową *G* i próżnią i przez filtr *e* odsączamy płyn od osadu octanu chromawego. Osad przemywamy w atmosferze azotu najpierw wodą wygotowaną, nie zawierającą tlenu, dodawaną przez rozdzielacz *I* do kolby *D*, a następnie alkoholem i w końcu eterem. Eter usuwamy z osadu silnym strumieniem azotu.



Rys. 226. Otrzymywanie octanu chromawego

Octan chromawy wyjmujemy z kolby i od razu zatapiamy w ampułce ze szkła w atmosferze azotu. Wydajność 17,5 g.

Analiza. Związek ten oznaczamy jodometrycznie lub manganometrycznie podobnie jak chlorek chromawy.

432. Chlorek chromowy *(Chromium chloratum, Chromium trichloratum)* $CrCl_3$

$M = 158{,}38$

Własności. Tworzy fioletowe, łuskowate kryształy; gęstość 2,76. Sublimuje w temp. 950°. Rozkłada się w temp. 1300°. Nie rozpuszcza się w alkoholu, acetonie i dwusiarczku węgla. Związek ten nie rozpuszcza się w wodzie;

dopiero po dłuższym działaniu wody, rozpuszcza się w niej dobrze, dając z nią sole kompleksowe. Sól kompleksowa sześciowodna $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, o $M = 266{,}47$, tworzy fioletowe kryształy, które topią się w temp. 95°, rozpuszczają się w wodzie (w 100 g w temp. 25° rozpuszcza się 100 tej soli) oraz alkoholu i nie rozpuszczają w eterze; sól ta ogrzana w roztworze wodnym przechodzi w odmianę zieloną o wzorze $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$, trudniej krystalizującą i topiącą się w temp. 83°.

Otrzymywanie (I)

$$2CrO_3 + 12HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 6H_2O$$

100 g trójtlenku chromu i 400 ml stężonego kwasu solnego gotujemy godzinę w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej do zaprzestania wydzielania się chloru i wytworzenia się zielonego zabarwienia. Roztwór zagęszczamy na łaźni wodnej, przepuszczając przez niego chlorowodór. Po kilku godzinach pozostałość zetnie się na zielone kryształy, które przemywamy małą ilością zimnej wody, rozpuszczamy w równej ilości wody, sączymy i nasycamy roztwór, chłodząc lodem, chlorowodorem. Po upływie 3—4 godz wydzielają się z cieczy zielone kryształy, które odsączamy i suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Kryształy rozcieramy z acetonem, odsączamy i przemywamy acetonem.

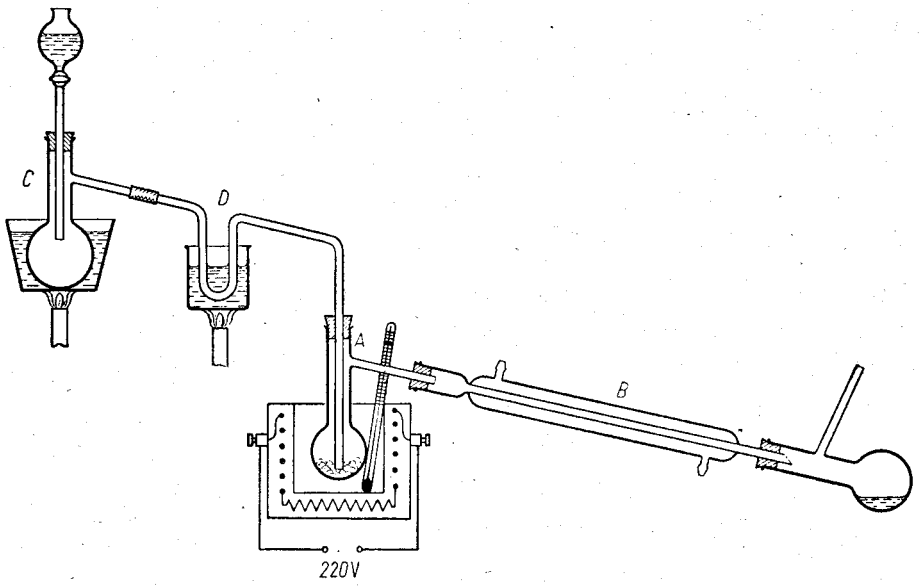
Z odmiany tej można otrzymać odmianę fioletową. 50 g zielonych kryształów i 50 ml wody gotujemy pół godziny pod chłodnicą zwrotną, wstawiamy w mieszaninę lodu i soli i, chłodząc, nasycamy chlorowodorem. Z roztworu krystalizuje chlorek chromowy, który odsączamy i przemywamy zimnym, stężonym kwasem solnym, wyciskamy na talerzu porowatym, rozcieramy z acetonem, sączymy i przemywamy acetonem dopóty, dopóki osad barwi go na zielono. Osad suszymy w temp. 50° i rozpuszczamy w 20 ml wody, po czym sączymy i nasycamy chlorowodorem, chłodząc lodem z solą. Wytrącone kryształy odsączamy, przemywamy acetonem i suszymy na talerzu porowatym nad kwasem siarkowym.

Otrzymywanie (II)

$$CrCl_3 6H_2O + 6CCl_4 \longrightarrow CrCl_3 + 12HCl + 6COCl_2$$

Do otrzymywania bezwodnego chlorku chromowego służy aparat podany na rys. 227. Aparat składa się z kolby destylacyjnej *A*, w której umieszczamy 37 g sześciowodnego chlorku chromowego. Kolbę umieszczamy w piecu elektrycznym i łączymy z chłodnicą *B* połączoną z odbieralnikiem, a następnie zamykamy korkiem z rurką szklaną dochodzącą do dna kolby. Przez rurkę wpuszczamy ogrzane pary czterochlorku węgla. Pary czterochlorku węgla otrzymujemy w kolbie destylacyjnej *C* ogrzanej na łaźni powyżej punktu

wrzenia czterochlorku węgla (do 100°). Do kolby tej wkraplamy z wkraplacza czterochlorek węgla. Przechodzi on w parę, która nagrzewa się w przegrzewaczu *D* i uchodzi do ogrzanej kolby *A* z chlorkiem chromowym. Kolbę tę w strumieniu par czterochlorku węgla ogrzewamy najpierw do 150° w celu odwodnienia go, następnie do 300°, wreszcie temperaturę podnosimy do 650° (mierząc ją termoparą). W odbieralniku zbiera się czterochlorek węgla. Gazy uchodzące z odbieralnika zawierają fosgen i dwutlenek węgla. Po skończonej



Rys. 227. Otrzymywanie chlorku chromowego

reakcji w kolbie pozostaje 20 g bezwodnego chlorku chromowego, który natychmiast zamykamy w szczelnym naczyniu.

Związek ten można oczyścić przez sublimację w rurze kwarcowej ogrzanej elektrycznie do temp. 800° w strumieniu suchego chlorowodoru lub chloru.

433. Siarczan chromowo-potasowy *(Chromium Kalium sulfuricum)* $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

[Ałun chromowy (*Alumen chromicum*)]

$M = 499{,}42$

Własności. Tworzy ciemnofioletowe kryształy; gęstość 1,83. Topi się w temp. 89°, w temp. 400° traci wodę krystalizacyjną. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w wodzie: w 100 g wody w temp. 25° rozpuszcza się 24,39 g tego związku, w 100° — 50 g.

Otrzymywanie (I)

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 \longrightarrow 2CrK(SO_4)_2 + H_2O$$

Rozpuszczamy 200 g dwuchromianu potasowego w 1000 ml wody, sączymy oraz dodajemy, chłodząc, 560 g 50%-owego kwasu siarkowego. Roztwór chłodzimy lodem z solą i w temp. do 40° nasycamy go dwutlenkiem siarki. Roztwór fioletowieje i powinien wykazywać wyraźną woń dwutlenku siarki wskazującą na koniec reakcji. Ciecz odstawiamy do krystalizacji w lodówce. Odsączamy wydzielone kryształy i przemywamy je zimną wodą, po czym suszymy na powietrzu. Wydajność 440—520 g.

Otrzymywanie (II)

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3(COOH)_2 \longrightarrow 2CrK(SO_4)_2 + 6CO_2 + 7H_2O$$

295 g dwuchromianu potasowego rozpuszczamy w 1700 ml wody z 390 g stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę chłodzimy lodem z solą, mieszamy i w temperaturze nie przekraczającej 40° dodajemy porcjami 380 g krystalicznego kwasu szczawiowego, aż roztwór przybierze fioletowe zabarwienie. Ciecz sączymy i odstawiamy do krystalizacji w lodówce, po czym odsączamy i przemywamy zimną wodą wydzielone kryształy.

434. Sól Reineckego *(Sal Reinecki)* $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot H_2O$

$M = 354{,}42$

Własności. Tworzy czerwone kryształy. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Ulega powolnemu rozkładowi w roztworach wodnych. Rozpuszcza się w wodzie (4% w temp. 20°) i alkoholu.

Otrzymywanie

$$16NH_4CNS + 2(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow 4NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + 8NH_3 + 8H_2O + 3O_2$$

W misce porcelanowej topimy 160 g suchego siarkocyjanku amonowego, mieszając go termometrem (w osłonie szklanej). Gdy stop osiągnie temp. 145—150°, dodajemy małymi porcjami, ciągle mieszając, mieszaninę sproszkowanych 40 g dwuchromianu amonowego i 34 g siarkocyjanku amonowego. Po dodaniu każdej porcji proszku zachodzi energiczna reakcja; temperatura stopu podnosi się do 160° i obficie wydziela się amoniak. Dalsze porcje proszku dodajemy w temp. 160° stopu. Po dodaniu proszku stop mieszamy i odstawiamy go do zakrzepnięcia. Po ścięciu się stopu jeszcze ciepłą masę proszkujemy i mieszamy z 150 ml wody z lodem (mieszadłem mechanicznym) przez 15 minut. Ciecz odsączamy od osadu, a osad dodajemy do 500 ml wody ogrza-

nej do temp. 65°. Po dodaniu proszku podgrzewamy roztwór do temp. 60° i sączymy na gorąco, po czym odstawiamy na dobę w lodówce do krystalizacji. Odsączamy kryształy, a przesącz używamy do ponownej ekstrakcji osadu po podgrzaniu go do temp. 60°. Wyciąg ten znów ochładzamy i odsączamy nową porcję kryształów soli Reineckego. Przesącz w końcu zagęszczamy do 50—60 ml w próżni w temp. 40—50° i zbieramy następną porcję kryształów. Otrzymaną sól suszymy na powietrzu. Wydajność 50—55 g. Nierozpuszczalny osad po ekstrakcjach (26—27 g) jest solą guanidyny z kwasem Reineckego. Sól ta rozpuszcza się w acetonie.

Kwas Reineckego

Kwas Reineckego otrzymuje się z soli amonowej (soli Reineckego) przez działanie kwasu siarkowego. 10 g soli Reineckego rozpuszczamy w 61 ml wody ogrzanej do temp. 60° i zakwaszamy 7,4 ml 20%-owego kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu wytrząsamy ciecz z eterem, do którego przechodzi kwas Reineckego; kwas ten barwi warstwę eterową na kolor czerwonoróżowy. Roztwór wodny znów zakwaszamy kwasem siarkowym i znów ekstrahujemy eterem. Czynności te powtarzamy do odbarwienia się warstwy wodnej. Wyciągi eterowe przemywamy niewielką ilością wody, suszymy bezwodnym siarczanem sodowym, sączymy i odparowujemy z nich eter na łaźni wodnej w temp. 40° w próżni. Pozostaje około 7 g kwasu Reineckego.

W podobny sposób kwas ten można otrzymać z reineckanu guanidyny, odpadkowego produktu w syntezie reineckanu amonowego.

Analiza. 0,1 g soli lub kwasu Reineckego dodajemy do 15 ml roztworu wodnego winianu sodowo-potasowego i wodorotlenku potasowego (Fehling II) i gotujemy 10 minut na łaźni wodnej. Roztwór następnie ochładzamy, zakwaszamy 25%-owym kwasem azotowym (50—100 ml) i dodajemy nadmiar 0,1n $AgNO_3$. Nadmiar $AgNO_3$ miareczkujemy 0,1n NH_4CNS wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 18,8605 mg soli Reineckego.

435. Ołów *(Plumbum)* Pb

$A = 207{,}22$

Własności. Jest to krystaliczny, srebrnoszary, miękki metal o gęstości 11,3437. Topi się w temp. 327,43°. Wrze w temp. 1613°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie azotowym i gorącym kwasie siarkowym.

Otrzymywanie (I)

$$PbCO_3 + KCN \longrightarrow Pb + KCNO + CO_2$$

Handlowy ołów rozpuszczamy w nadmiarze kwasu azotowego, sączymy powstały roztwór i odparowujemy go do sucha. Pozostałość rozpuszczamy

w możliwie niewielkiej ilości ciepłej wody zakwaszając ją kwasem azotowym. Do roztworu tego wkładamy kawałki cienkiej blachy ołowianej i pozostawiamy go na dobę w temp. 40°. Ołów wytrąca z roztworu zanieczyszczenia takie jak miedź i srebro. Roztwór sączymy, dodajemy niewielki nadmiar czystego tlenku ołowiawego i gotujemy przez kilka godzin. Odsączamy osad zawierający zanieczyszczenia. W przesączu wytrącamy ołów rozcieńczonym kwasem siarkowym jako siarczan, który przemywamy przez dekantację, odsączamy i mieszamy mechanicznie w temp. 40—50° z roztworem węglanu amonowego z amoniakiem. Siarczan ołowiawy przechodzi wtedy w węglan. Reakcja ta jest zakończona, gdy próbka przemytego osadu rozpuszcza się bez osadu w rozcieńczonym kwasie azotowym. Otrzymany węglan ołowiawy przemywamy wodą przez dekantację i suszymy go. 267 g tego związku mieszamy z 80—100 g sproszkowanego cyjanku potasowego oraz topimy w porcelanowym tyglu nieglazurowanym. Stop rozpuszczamy w gorącej wodzie i odsączamy od roztworu kawałki ołowiu, które oczyszczamy przez stopienie z cyjankiem potasowym. Stopiony ołów odlewamy do form ze stali.

Z roztworu soli ołowiawych ołów można również wytrącić jako chlorek ołowiawy, który po przemyciu i wysuszeniu służy do wyrobu czystego ołowiu. W tyglu mieszamy 100 g chlorku ołowiawego z 70 g bezwodnej, sproszkowanej sody i 30—40 g sproszkowanego cyjanku potasowego. Mieszaninę topimy i oddzielamy ołów, wygotowując ją gorącą wodą.

Ołów można też otrzymać przez kilkunastominutowe stapianie 80 g czystego tlenku ołowiawego i 100 g cyjanku potasowego.

Otrzymywanie (II)

$$Pb(O_2CCH_3)_2 + Zn \longrightarrow Pb + Zn(O_2CCH_3)_2$$

W 5—10%-owym roztworze octanu ołowiawego, zakwaszonym nieco kwasem octowym, umieszczamy kawałki czystej blachy cynkowej. Na powierzchni cynku osadzają się kryształy metalicznego ołowiu. Ciecz odstawiamy na kilka dni w ciepłym miejscu. Po upływie tego czasu przesącz nie powinien dawać osadu z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Osad (ołów) oddzielamy, przemywamy najpierw wodą zakwaszoną kwasem octowym, potem wodą czystą i suszymy.

Możemy też ołów stopić z niewielką ilością cyjanku potasowego i odlać do form.

Do otrzymywania ołowiu można używać też bardziej zagęszczonych roztworów octanu ołowiawego.

Do celów technicznych jest używany ołów miękki, zawierający 99,96—99,99% ołowiu, oraz twarde stopy ołowiu z antymonem (2—6% Sb).

436. Tlenek ołowiawy *(Plumbum oxydatum)* PbO

$M = 223{,}22$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 9,53 (glejta, *lithargyrum*) i 8,0 (massikot). Topi się w temp. 888°. Rozpuszcza się w kwasie azotowym, roztworach wodorotlenków potasowców i roztworach chlorków amonowego i wapniowego; nie rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie (I)

$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Do tygla porcelanowego rozżarzonego do ciemnego żaru dorzucamy małymi porcjami suchy sproszkowany azotan ołowiawy, nakrywając za każdym razem tygiel pokrywką. Z azotanu wydzielają się brunatne tlenki azotu. Gdy tlenki przestaną się wydzielać, tygiel prażymy jeszcze przez 20—30 min. Po ochłodzeniu zawartość tygla proszkujemy i przesiewamy przez sito. Z 100 g azotanu ołowiawego otrzymujemy 65 g tlenku ołowiawego. Związek ten możemy również otrzymać w podobny sposób przez prażenie węglanu ołowiawego lub zasadowego węglanu ołowiawego (ze 100 g otrzymuje się 85 g PbO).

Otrzymywanie (II)

$$Pb(O_2CCH_3)_2 + 2KOH \longrightarrow PbO + 2CH_3CO_2K + H_2O$$

Do wrzącego roztworu 45 g wodorotlenku potasowego w 255 ml wody wlewamy, mieszając, wrzący przesączony roztwór 40 g octanu ołowiawego w 160 ml wody. Początkowo powstaje biały osad wodorotlenku ołowiawego, potem zaś osad żółknie i osiada na dno. Ciecz gotujemy jeszcze godzinę, po czym osad przemywamy gorącą wodą przez dekantację, odsączamy i suszymy w temp. 100°.

Analiza. Tlenek ołowiawy do analiz powinien zawierać nie więcej jak: 25 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie octowym ($d = 1{,}04$), 75 mg% części rozpuszczalnych we wrzącej wodzie, 0,2% części lotnych po prażeniu, 2 mg% Cl, 0,5 mg% NO_2+NO_3, 0,2 mg% Ag, 5 mg% Bi, 2 mg% Cu, 1 mg% Fe, 5 mg% Al i 0,3% części niestrącalnych przez siarkowodór.

437. Wodorotlenek ołowiawy *(Plumbum hydroxydatum)* $Pb(OH)_2$

$M = 241{,}24$

Własności. Jest to bezpostaciowy, biały proszek. W temp. 145° rozkłada się. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,016%); rozpuszcza się w kwasach i wodnych roztworach wodorotlenków potasowców; nie rozpuszcza się w amoniaku.

Otrzymywanie

$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH \longrightarrow Pb(OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

331 g krystalicznego azotanu ołowiawego rozpuszczamy w 3300 ml wody oraz sączymy. Do roztworu tego dodajemy, mieszając, $10^0/_0$-owy amoniak, aż roztwór wykazuje zasadowy odczyn. Powstaje biały osad wodorotlenku ołowiawego, który odsączamy i przemywamy dokładnie wodą. Używamy go jako wilgotną papkę lub po wysuszeniu w 30—40°. Zamiast amoniaku do wytrącania wodorotlenku ołowiawego można używać $8^0/_0$-owy roztwór wodorotlenku sodowego w ilości około 1000 ml.

438. Minia *(Plumbum oxydatum rubrum, Minium)* Pb_3O_4

$M = 685{,}66$

Własności. Jest to bezpostaciowy, czerwony proszek; gęstość 9,1. Rozkłada się w temp. 500°. Nie rozpuszcza się w wodzie i alkoholu; rozpuszcza się w kwasie octowym i gorącym kwasie solnym.

Otrzymywanie

$$3PbCO_3 + NaNO_3 \longrightarrow Pb_3O_4 + NaNO_2 + 3CO_2$$

W misce porcelanowej umieszczamy suchą, sproszkowaną mieszaninę 150 g węglanu ołowiawego z 250 g azotanu sodowego, po czym ogrzewamy ją (najlepiej w piecu muflowym), mieszając łopatką niklową. Po ogrzaniu do temp. 170° z mieszaniny wydziela się dwutlenek węgla, przy czym proszek żółknie z powodu tworzenia się tlenku ołowiawego. Gdy masa stanie się zupełnie żółta, podgrzewamy ją do temp. 450—470°. Mieszanina zaczyna wtedy czerwienieć. Ogrzewamy ją dalej przez kilkanaście minut w temp. 450—485°, mieszamy i dodajemy małymi porcjami 8 g chloranu potasowego. Po dodaniu go mieszaninę ogrzewamy jeszcze pół godziny, ochładzamy, proszkujemy i wygotowujemy z wodą, po czym sączymy i przemywamy gorącą wodą dopóty, dopóki przesącz daje reakcję na azotyny (zakwaszony powoduje zbłękitnienie papierka ze skrobią i jodkiem potasowym). Osad wygotowujemy z $5—10^0/_0$-owym wodorotlenkiem sodowym, odsączamy i przemywamy gorącą wodą, a następnie suszymy w temp. 100°. Wydajność 100 g.

Minię możemy otrzymać bezpośrednio z tlenku ołowiawego ogrzewając go w cienkiej warstwie w temp. 450—480° przy ciągłym mieszaniu, aż przyjmie czerwone zabarwienie.

Analiza. 1 g minii mieszamy z 50 ml 0,1n kwasu szczawiowego i 25 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$), po czym ogrzewamy do rozpuszczenia. Roztwór zobojętniamy następnie wodorotlenkiem sodowym ($d = 1{,}3$), dopełniamy wodą do 200 ml, dodajemy 20 ml kwasu siarkowego

($d = 1{,}84$), ogrzewamy do temp. 80° i miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n kwasu szczawiowego odpowiada 34,283 mg Pb_3O_4.

Minia powinna zawierać najwyżej: 0,1% części rozpuszczalnych w gorącej wodzie, 0,15% części nierozpuszczalnych w kwasie azotowym, 0,3% części niewytrącalnych przez siarkowodór i 0,1% części lotnych w 105°. Minia nie powinna zawierać: węglanów, chlorków, siarczanów, azotanów i magnezu.

439. Dwutlenek ołowiu *(Plumbum bioxydatum)* PbO_2

$M = 239{,}22$

Własności. Tworzy brunatne, drobne kryształy; gęstość 9,375. W temp. 290° rozkłada się. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym; nie rozpuszcza się prawie w rozcieńczonym kwasie azotowym.

Otrzymywanie (I)

$$2Pb(O_2CCH_3)_2 + Ca(ClO)_2 + 4NaOH \longrightarrow 2PbO_2 + CaCl_2 + 4CH_3CO_2Na + 2H_2O$$

Mieszamy przesączone roztwory 60 g krystalicznego octanu ołowiawego w 150 ml wody i 30 g wodorotlenku sodowego w 270 ml wody. Do otrzymanego roztworu dodajemy przesączony roztwór 42 g podchlorynu wapniowego (65% czynnego chloru) w 600 ml wody lub roztwór podchlorynu sodowego o takiej samej zawartości czynnego chloru. Otrzymany roztwór mieszamy i podgrzewamy do wrzenia, po czym dalej gotujemy przez 10—15 minut, aż przesącz ogrzany z roztworem podchlorynu sodowego nie będzie dawał brunatnego osadu. W razie obecności ołowiu dodajemy więcej podchlorynu i gotujemy dalej. Otrzymany ciemnobrunatny osad przemywamy dokładnie przez dekantację, sączymy go, mieszamy z 150 ml 6n kwasu azotowego, ponownie przemywamy przez dekantację oraz suszymy. Wydajność teoretyczna.

Otrzymywanie (II)

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \longrightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

100 g minii mieszamy z 250 ml wody i 200 g 25%-owego kwasu azotowego, po czym odstawiamy na 1 dzień, często przy tym wstrząsając. Następnie dodajemy 200 ml wody, odsączamy ciemny dwutlenek ołowiu, przemywamy go dokładnie wodą oraz suszymy. Wydajność 25—30 g. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy 75—80 g azotanu ołowiawego.

Analiza. 0,5 g sproszkowanego dwutlenku ołowiu dodajemy do 50 ml 0,1n kwasu szczawiowego i 25 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$), po czym ogrzewamy do rozpuszczenia. Roztwór zobojętniamy NaOH ($d = 1{,}3$), dopełniamy do 200 ml, zakwaszamy 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$), ogrzewamy do temp. 80° i miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n$(COOH)_2$ odpowiada 11,961 mg PbO_2.

Dwutlenek ołowiu powinien zawierać nie więcej jak: 50 mg% części rozpuszczalnych w wodzie, 0, 2% części nierozpuszczalnych w HNO_3, 0,5% części niestrącalnych H_2S, 5 mg% Cl, 3 mg% SO_4, 3 mg% NO_3, 0,2% CO_2 węglanowego, 5 mg% metali ciężkich, 0,2 mg% Mn, 10 mg% Ca.

440. Chlorek ołowiawy *(Plumbum chloratum)* $PbCl_2$

$M = 278{,}13$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 5,85. Topi się w temp. 501°. Wrze w temp. 950°. Nie rozpuszcza się w etanolu; trudno rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym i amoniaku. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 0,673 g tej soli, w 100° — 3,34 g.

Otrzymywanie

$$Pb(O_2CCH_3)_2 + 2HCl \longrightarrow PbCl_2 + 2CH_3COOH$$

Do przesączonego roztworu 100 g octanu ołowiawego w 500 ml wody dodajemy 100 g 20%-owego kwasu solnego w 200 ml wody. Powstaje biały osad, który odsączamy po 6 godzinach, przemywamy go wodą ochłodzoną lodem i krystalizujemy z wrzącej wody.

441. Jodek ołowiawy *(Plumbum jodatum)* PbJ_2

$M = 461{,}06$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 6,16. Topi się w temp. 402°. Wrze w temp. 954°. Nie rozpuszcza się w alkoholu; trudno rozpuszcza się w wodzie (w 0° — 0,044%, w 20° — 0,069% i w 100° — 0,436%); rozpuszcza się w roztworze jodku potasowego i wodorotlenkach potasowców.

Otrzymywanie

$$Pb(NO_3)_2 + 2KJ \longrightarrow PbJ_2 + 2KNO_3$$

Do przesączonego roztworu 100 g jodku potasowego w 500 ml wody wlewamy, mieszając, przesączony roztwór 100 g azotanu ołowiawego w 1000 ml wody. Powstaje żółty osad, który przemywamy przez dekantację wodą, odsączamy i suszymy w ciemności w temp. 30°. Wydajność 100—110 g.

442. Azydek ołowiawy *(Plumbum azoicum)* PbN_6

$M = 291{,}27$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Nie rozpuszcza się w amoniaku, słabych kwasach i etanolu; prawie nie rozpuszcza się w wodzie (w 100° —

0,05%); rozpuszcza się w roztworze azydku sodowego lub amonowego. Związek ten wybucha przy ogrzaniu.

Otrzymywanie

$$Pb(O_2CCH_3)_2 + 2NaN_3 \longrightarrow PbN_6 + 2NaO_2CCH_3$$

Przesączony roztwór 38 g octanu ołowiawego w 150 ml wody wlewamy, mieszając, do przesączonego roztworu 17 g azydku sodowego w 100 ml wody. Powstaje biały osad, który odsączamy, przemywamy wodą i suszymy na powietrzu.

443. Azotan ołowiawy *(Plumbum nitricum)* $Pb(NO_3)_2$

$M = 331{,}24$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,53. Rozkłada się w temp. 357°. Rozpuszcza się w 50%-owym etanolu.

Rozpuszczalność azotanu ołowiawego w wodzie
(w gramach na 100 g wody)

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
$Pb(NO_3)_2$	38,8	48,3	56,5	66	75	85	95	115	138,8

Gęstość wodnych roztworów azotanu ołowiawego w temp. 18°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0074	10	1,0918	20	1,2030
2	1,0163	12	1,1123	22	1,2277
4	1,0344	14	1,1336	24	1,2529
6	1,0529	16	1,1557	26	1,2783
8	1,0720	18	1,1769	28	1,3037
				30	1,3289

Otrzymywanie (I)

$$PbO + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej ogrzewamy 150 g 25%-owego kwasu azotowego i 150 g wody. Roztwór mieszamy i dodajemy porcjami 60 g sproszkowanego tlenku ołowiawego. Po rozpuszczeniu tlenku ciecz sączymy na gorąco, słabo zakwaszamy kwasem azotowym i odstawiamy w lodówce do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsączamy, przemywamy małą ilością wody ochłodzonej lodem i suszymy w temp. 125—130°.

Otrzymywanie (II)

$$3Pb + 8HNO_3 \longrightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

62 g ołowiu w małych kawałkach rozpuszczamy na gorąco w 85—100 g stężonego kwasu azotowego. Po rozpuszczeniu metalu roztwór sączymy, odparowujemy do sucha na łaźni wodnej, rozpuszczamy na gorąco w 70—80 ml wody, dodajemy 2—3 g tlenku ołowiawego, gotujemy i sączymy na gorąco. Przesącz zakwaszamy słabo kwasem azotowym i ochładzamy. Wypadają kryształy azotanu ołowiawego, które oczyszczamy przez krystalizację z wody z lekka zakwaszonej kwasem azotowym.

Azotan ołowiawy nie powinien zawierać: Fe, Zn, Cu i nie więcej jak 1 % soli potasowców i wapniowców.

444. Węglan ołowiawy *(Plumbum carbonicum)* $PbCO_3$

$M = 267{,}22$

Własności. Tworzy bezbarwne, drobne kryształy; gęstość 6,6. Rozkłada się w temp. 315°. Prawie nie rozpuszcza się w wodzie; w gorącej wodzie rozkłada się; nie rozpuszcza się w etanolu i amoniaku; rozpuszcza się w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców.

Z wodą tworzy sól zasadową (*Plumbum subcarbonicum*, *Cerussa*) — biel ołowianą $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ o $M = 775{,}68$. Jest to biały bezpostaciowy lub krystaliczny proszek o gęstości 6,14; rozkłada się w temp. 400°; nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla.

Otrzymywanie (I)

$$Pb(O_2CCH_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow PbCO_3 + 2NH_4O_2CCH_3$$

Do przesączonego roztworu 50 g octanu ołowiawego w 500 ml wody dodajemy, mieszając, przesączony roztwór 15 g węglanu amonowego w 150 ml wody. Tworzy się biały osad, który przemywamy wodą przez dekantację i suszymy w temp. 30° na porowatym talerzu.

Otrzymywanie (II)

$$2PbCO_3 + 2HOPbO_2CCH_3 \longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + Pb(O_2CCH_3)_2$$

Do przesączonego roztworu 100 g octanu ołowiawego (lub 87 g azotanu ołowiawego) dodajemy roztwór 16 g bezwodnego węglanu sodowego w 20 ml wody, a następnie, mieszając, dodajemy 18—20 g dwuwęglanu sodowego. Powstaje osad węglanu ołowiawego, który odsączamy, przemywamy i dodajemy do roztworu zasadowego octanu ołowiawego przygotowanego z 50 g octanu ołowiawego, 300 ml wody i 30 g sproszkowanego tlenku ołowiawego.

Roztwór mieszamy dwie godziny a powstały osad przemywamy wodą przez dekantację, odsączamy i suszymy w temp. 30°.

Biel ołowianą możemy też otrzymać przez nasycenie dwutlenkiem węgla roztworu zasadowego octanu ołowiawego. Osad odsączamy, przemywamy i suszymy. Przesącz zawierający octan ołowiawy z powrotem przerabiamy na zasadowy octan, gotując z tlenkiem ołowiawym.

$$6HOPbO_2CCH_3 + 2CO_2 \longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 3\,(CH_3CO_3)_2Pb + 2H_2O$$

Analiza. Biel ołowiana po wyprażeniu powinna pozostawiać 85% pozostałości (PbO = = 78,9% Pb), a po rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie azotowym powinna dawać najwyżej 1% pozostałości. Biel nie powinna zawierać wapnia, baru, cynku, żelaza, miedzi, soli ołowiu rozpuszczalnych w wodzie (ekstrakt wodny nie powinien ciemnieć z H_2S) oraz nie więcej jak 0,333% soli potasowców i wapniowców.

445. Siarkocyjanek ołowiawy *(Plumbum sulfocyanatum)* $Pb(SCN)_2$

$M = 323{,}36$

Własności. Jest to krystaliczny, biały proszek o gęstości 3,82. Rozpuszcza się w roztworach siarkocyjanku potasowego i kwasie azotowym; nie rozpuszcza się prawie w wodzie (w 20° — 0,05%).

Otrzymywanie

$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_4SCN \longrightarrow Pb(SCN)_2 + 2NH_4NO_3$$

Do przesączonego roztworu 78—90 g czystego azotanu ołowiawego w 200 ml wody dodajemy, mieszając, czysty przesączony roztwór 47 g siarkocyjanku amonowego (lub 50 g NaSCN) w 200 ml wody. Powstaje biały osad, który odsączamy, dokładnie przemywamy wodą i suszymy w eksykatorze w ciemności.

446. Octan ołowiawy *(Plumbum aceticum)* $Pb(O_2CCH_3)_2 \cdot 3H_2O$

$M = 379{,}31$

Własności. Tworzy bezbarwne, o słodkim smaku kryształy (cukier ołowiany); gęstość 2,55. Topi się w temp. 75°. Wrze w temp. 280°. Nie rozpuszcza się w etanolu. W niskich temperaturach tworzy sól dziesięciowodną $Pb(O_2CCH_3)_2 \cdot 10H_2O$ o gęstości 1,69, topiącą się w temp. 22°.

W 100 g wody w temp. 15° rozpuszcza się 45,61 g soli trójwodnej, w 20° — 55 g, a w 100° — 200 g.

Gęstość wodnych roztworów $Pb(O_2CCH_3)_2$ w temp. 18°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,0061	10,061	10	1,0768	107,680	20	1,1663	233,260
2	1,0137	20,274	12	1,0936	131,232	24	1,2063	289,512
4	1,0290	41,160	14	1,1109	155,526	28	1,2489	349,692
6	1,0446	62,676	16	1,1283	180,528	30	1,2711	381,330
8	1,0605	84,840	18	1,1473	206,514	35	1,3304	465,640
						40	1,3994	559,760

Octan ołowiawy tworzy sole zasadowe. Sól $2(HO)Pb(O_2CCH_3)\cdot H_2O$ o $M = 584{,}52$ tworzy bezbarwne kryształy rozpuszczalne w wodzie, używane głównie w roztworze wodnym (*Plumbum subaceticum solutum*). Sól $(HO)_2Pb_3(O_2CCH_3)_4$ (*Plumbum aceticum tribasicum*) również rozpuszcza się w wodzie i prawie nie rozpuszcza się w etanolu; sól ta wytrąca się pod postacią bezbarwnych kryształów.

Otrzymywanie (I)

$$PbO + 2CH_3CO_2H \longrightarrow Pb(O_2CCH_3)_2 + H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczonej na łaźni wodnej ogrzewamy 1000 ml 30%-owego kwasu octowego i powoli, mieszając, dodajemy 500 g sproszkowanego tlenku ołowiawego. Po rozpuszczeniu roztwór sączymy na gorąco, zakwaszamy kwasem octowym i odstawiamy w ciepłym miejscu do krystalizacji (w zimnie krystalizuje sól dziesięciowodna). Odsączamy kryształy, przemywamy je niewielką ilością wody ochłodzonej lodem i suszymy. Przesącze zagęszczamy po zakwaszeniu ich kwasem octowym i otrzymujemy resztę tej soli. Wydajność 750—800 g. 100 g soli krystalizujemy z 100 ml wody z 2 g kwasu octowego lodowatego.

Analiza. 0,2 g octanu ołowiawego rozpuszczamy w 10 ml wody, dodajemy 50 ml 0,1n kwasu szczawiowego, wytrząsamy i dopełniamy do 200 ml. Roztwór sączymy i 100 ml (0,1 g substancji) roztworu zakwaszamy 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) i miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n $(COOH)_2$ odpowiada 18,965 mg krystalicznego trójwodnego octanu ołowiawego.

Octan ołowiawy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,5 mg% Cl, 1,5 mg% NO_3, 1 mg% Cu, 1 mg% Fe i 0,03% części nie wytrącanych przez siarkowodór.

Otrzymywanie (II)

$$2Pb(O_2CCH_3)_2 + Pb(OH)_2 \longrightarrow (HO)_2Pb_3(O_2CCH_3)_4$$

Rozpuszczamy 78 g krystalicznego octanu ołowiawego w 750 ml wody, sączymy, chłodzimy, mieszamy i dodajemy powoli 110 g 15%-owego wodorotlenku sodowego. Wytrąca się wodorotlenek ołowiawy, który dokładnie prze-

mywamy przez dekantację. Osad odsączamy i jeszcze wilgotny zawieszamy w 150 ml wody oraz dodajemy 100 g sproszkowanego octanu ołowiawego i gotujemy na siatce, aż wszystko rozpuści się. Roztwór sączymy na gorąco i odstawiamy do krystalizacji w lodówce w zamkniętym naczyniu. Odsączamy kryształy i suszymy je w eksykatorze w próżni. Wydajność 120—130 g.

Roztwór zasadowego octanu ołowiawego

Rozcieramy w moździerzu porcelanowym 300 g sproszkowanego krystalicznego octanu ołowiawego i mieszamy ze 100 g tlenku ołowiawego. Mieszaninę umieszczamy w kolbie i dodajemy 50 ml wody, po czym zawartość kolby, wytrząsając, ogrzewamy przez 90 minut na łaźni wodnej, aż zbieleje i dodajemy 950 ml wody oraz ogrzewamy, aż prawie cały osad rozpuści się. Roztwór ochładzamy i odstawiamy w zamkniętej kolbie na 1—2 dni. Po upływie tego czasu roztwór zlewamy znad osadu i przechowujemy go w zamkniętej butelce, (absorbuje bowiem CO_2). Roztwór zawiera $(HO)Pb(O_2CCH_3)$, 18—19% Pb; gęstość 1,235—1,24 w 15°; 1,232—1,237 w 20°/4°.

Roztwór ma odczyn alkaliczny na lakmus i kwaśny na fenoloftaleinę. Po zakwaszeniu kwasem octowym powinien dawać biały osad z żelazocyjankiem potasowym (barwny osad wskazuje na obecność Cu, Fe). Ilość ołowiu w roztworze oznaczamy podobnie jak w przypadku octanu ołowiawego.

447. Czterooctan ołowiu *(Plumbum tetraaceticum)* $Pb(O_2CCH_3)_4$

$M = 443{,}32$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Topi się w temp. 175—180°. Rozpuszcza się w gorącym kwasie octowym, słabiej — w zimnym kwasie octowym oraz w benzenie, chloroformie i czterochlorku węgla. Pod wpływem wody rozkłada się z wytworzeniem ciemnego dwutlenku ołowiu.

Otrzymywanie

$$Pb_3O_4 + 4(CH_3CO)_2O \longrightarrow Pb(O_2CCH_3)_4 + 2Pb(O_2CCH_3)_2$$

$$2Pb(O_2CCH_3)_2 + Cl_2 \longrightarrow Pb(O_2CCH_3)_4 + PbCl_2$$

W kolbce o trzech szyjkach, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z zamknięciem rtęciowym, termometr i urządzenie do wsypywania proszków, umieszczamy 540 g lodowatego kwasu octowego z 180 g bezwodnika octowego. Roztwór ten mieszamy szybko i powoli porcjami dodajemy 300 g suszonej minii tak, aby każda porcja była od razu rozbijana na zawiesinę i nie opadała w postaci bryłek na dno kolby. Podczas dodawania minii temperatura cieczy pod-

nosi się; nie powinna ona jednak przekroczyć 65°. Przy końcu reakcji roztwór podgrzewamy do temp. 65° i mieszamy dopóty, dopóki nie zniknie czerwona minia. Po ochłodzeniu roztwór odsączamy od kryształów przez lejek z płytką ze szkła porowatego, a kryształy przemywamy bezwodnym kwasem octowym i suszymy w próżni w eksykatorze z wapnem palonym. Wydajność 150 g.

Przesącze ogrzewamy w kolbie o trzech szyjkach do temp. 80°, mieszamy i nasycamy suchym chlorem. Tworzy się osad chlorku ołowiawego, który odsączamy na gorąco i przemywamy gorącym kwasem octowym. Po ochłodzeniu z przesączu wytrąca się 100 g krystalicznego czterooctanu ołowiu. Kryształy zawierają nieco chlorku ołowiawego; oczyszczamy je więc przez krystalizację z kwasu octowego, odbarwiając ciecz węglem aktywnym.

Analiza. Czterooctan ołowiu oznaczamy jodometrycznie. Próbkę tego związku rozpuszczoną w kwasie octowym wlewamy do roztworu octanu sodowego z nadmiarem jodku potasowego. Wydzielony jod miareczkujemy 0,1n tiosiarczanem sodowym. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 22,166 mg czterooctanu ołowiu. Związek ten można również oznaczać jodometrycznie, identycznie jak dwutlenek ołowiu.

448. Chromian ołowiawy *(Plumbum chromicum)* $PbCrO_4$

$M = 323{,}23$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 6,3. Topi się w temp. 844°. Przy silniejszym ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się w wodzie, kwasie octowym, amoniaku; rozpuszcza się w mocnych kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie

$$2Pb(O_2CCH_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2PbCrO_4 + 2K(O_2CCH_3) + 2CH_3CO_2H$$

Do przesączonego roztworu 175 g octanu ołowiawego w 700 ml wody, podgrzanego do temp. 50° i zakwaszonego kilkoma mililitrami lodowatego kwasu octowego, dodajemy powoli, mieszając, gorący roztwór 100 g dwuchromianu potasowego w 400 ml wody. Powstaje żółty osad, który przemywamy przez dekantację, odsączamy, suszymy w temp. 100—110°, stapiamy w tyglu niklowym lub porcelanowym, wylewamy na płytę i kruszymy na kawałki.

Chromian ołowiawy stopiony możemy otrzymać również przez stapianie w tyglu cząsteczkowych ilości chromianu potasowego i chlorku ołowiawego. Stop po ochłodzeniu proszkujemy, wygotowujemy z wodą, sączymy i osad chromianu stapiamy po wysuszeniu.

Chromian ołowiawy nie powinien zawierać więcej jak 0,02% części rozpuszczalnych we wrzącej wodzie oznaczonych jako siarczany.

449. Cyna *(Stannum)* Sn

$A = 118{,}70$

Własności. Zwykła cyna jest srebrzystym metalem o gęstości 7,28; topi się w temp. 231,9°, wrze w temp. 2270°. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w kwasach: solnym, siarkowym, wodzie królewskiej i rozcieńczonym kwasie azotowym; rozpuszcza się również w gorących roztworach wodorotlenków potasowców. Cyna β jest trwała w temperaturach od 18° do 170°. Poniżej 18° przechodzi w postać cyny α, szarej, drobnokrystalicznej, o gęstości 5,75; powyżej 161—170° przechodzi w postać srebrzystej, drobnokrystalicznej, łamliwej cyny γ o gęstości 6,52—6,56. Pod względem chemicznym wszystkie trzy odmiany cyny zachowują się jednakowo.

Otrzymywanie (I)

$$SnO_2 + 2C \longrightarrow Sn + 2CO;\ SnO_2 + 2KCN \longrightarrow Sn + 2KCNO$$

Czystą cynę otrzymujemy z czystego dwutlenku cyny przez stapianie go w tyglu z nadmiarem węgla otrzymanego z cukru. Dwutlenek cyny otrzymujemy przez rozpuszczenie cyny w stężonym kwasie azotowym na gorąco. Powstaje wtedy biały osad kwasów cynowych, który przemywamy kwasem solnym i wodą, po czym prażymy; kwasy cynowe przechodzą w czysty dwutlenek cyny.

Cynę można również rozpuścić w stężonym, gorącym kwasie solnym. Roztwór ten ogrzewamy z nadmiarem cyny granulowanej, aby wytrącić zanieczyszczenia (Cu, Pb, Sb), sączymy i wytrącamy z niego osad na gorąco roztworem węglanu sodowego. Odsączamy powstały osad, przemywamy go i utleniamy w stężonym kwasie azotowym. Osad ten wreszcie, po dokładnym wymyciu kwasem solnym i wodą, prażymy i zamieniamy w czysty tlenek cynowy.

Tlenek cynowy można też zredukować do cyny przez stapianie w tyglu z równą ilością cyjanku potasowego przez 0,5—1 godz. Otrzymany stop po ochłodzeniu wygotowujemy wodą i stapiamy w tyglu czystą cynę (z 20 g SnO_2 — 12—15 g Sn).

Otrzymywanie (II)

$$Zn + SnCl_2 \longrightarrow Sn + ZnCl_2$$

Blachę z czystego cynku wkładamy do 10-%owego wodnego roztworu chlorku cynawego. Na powierzchni cynku osadza się cyna. Po kilku dniach zdejmujemy ją, przemywamy wodą, ogrzewamy z rozcieńczonym kwasem solnym (1 cz. 25%-owego HCl, 9 cz. wody), przemywamy gorącą wodą, a gdy nie zawiera śladów cynku, stapiamy lub suszymy.

Cynę można łatwo sproszkować w żelaznym moździerzu podgrzewając moździerz do temp. 200°.

Cynę drobno granulowaną otrzymujemy przez przecieranie stopionej cyny do wody przez sito żelazne. Możemy też cynę stopić z ziarnistą solą kuchenną, rozetrzeć na proszek, a po ochłodzeniu wyługować sól gorącą wodą. Pozostaje sproszkowana cyna.

Cynę gąbczastą otrzymujemy przez osadzenie jej na blasze cynkowej po wstawieniu tej ostatniej do roztworu otrzymanego w sposób następujący: mieszamy przesączony roztwór 20 g chlorku cynawego w 300 ml wody z 200 ml roztworu wodorotlenku sodowego o gęstości 1,33 i rozcieńczamy 300 ml wody, w której rozpuszczono 3 g cyjanku potasowego. Cynę gąbczastą przemywamy wodą i suszymy; przechodzi ona wtedy w proszek.

Analiza. 0,2 g cyny rozpuszczamy w stężonym kwasie solnym (5 ml 38%) w kolbie z wentylem nie pozwalającym na wnikanie powietrza do kolbki (wentyl Bunsena). Roztwór dopełniamy wodą do 50 ml, dodajemy 5 g winianu sodowo-potasowego i dwuwęglanu sodowego, aby płyn miał odczyn alkaliczny na lakmus. Miareczkujemy 0,1n jodem wobec skrobi. 1 ml 0,1n J odpowiada 5,935 mg Sn.

Czysta cyna nie powinna zawierać więcej niż: 10 mg% Pb, 2 mg% Zn, 7 mg% Fe, 3 mg% Cu, 3 mg% Bi i 0,05 mg% As.

450. Dwutlenek cyny *(Stannum bioxydatum)* SnO_2

$M = 150{,}70$

Własności. Tworzy bezbarwne, drobne kryształy o gęstości 6,95. Rozkłada się w temp. 1127°. Nie rozpuszcza się w wodzie, kwasach, a nawet w wodzie królewskiej. Pod wpływem stężonych roztworów KOH i NaOH ulega rozładowi. Związek ten występuje w postaciach uwodnionych jako kwas metacynowy (α) H_2SnO_3 i kwas pentacynowy (β) $H_{10}Sn_5O_{15}$. Są to bezpostaciowe proszki nierozpuszczalne w wodzie i kwasach, rozpuszczalne w roztworach wodorotlenków potasowców. Kwas ortocynowy H_4SnO_4 jest to biały żel, nieznacznie rozpuszczający się w wodzie, rozpuszczający się dobrze w mocnych kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie

$$3Sn + 4HNO_3 \longrightarrow (3SnO_2 + 2H_2O) + 4NO$$

Do 35 g drobno granulowanej cyny dodajemy, ogrzewając, stężonego kwasu azotowego, aż przestaną tworzyć się brunatne tlenki azotu i cyna przejdzie w biały osad kwasów cynowych (α + β). Ogółem używamy 50—60 g stężonego kwasu azotowego. Osad przemywamy dokładnie wodą przez dekantację, aż woda ma odczyn obojętny, odsączamy, suszymy w temp. 130° i prażymy w tyglu porcelanowym dopóty, dopóki pojawia się woda.

Związek ten otrzymać można również z chlorku cynowego. Roztwór chlorku cynowego w wodzie zakwaszonej kwasem solnym wytrącamy amoniakiem. Powstały osad przemywamy wodą, sączymy, suszymy i prażymy.

Analiza. Dwutlenek cyny przy prażeniu może tracić najwyżej 1% swego ciężaru. Powinien on rozpuszczać się w wodzie po stopieniu z wodorotlenkiem potasowym. Związek ten nie powinien zawierać miedzi, żelaza i ołowiu.

451. Chlorek cynawy *(Stannum chloratum)* $SnCl_2$

$M = 189{,}61$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,393. Topi się w temp. 246°. Wrze w temp. 623°. Rozpuszcza się w etanolu, metanolu, eterze, acetonie, kwasie octowym i pirydynie. Z wodą tworzy sól dwuwodną $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ o $M = 225{,}65$, która tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 2,71, topiące się w temp. 37,7° i rozkładające się przy silnym ogrzaniu.

W 100 g wody w temp. 0° rozpuszcza się 83,9 g $SnCl_2$, w 15° — 269,8 g. W gorącej wodzie związek ten rozpuszcza się bardzo dobrze.

Gęstość roztworów $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w wodzie w temp. 20°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
2	1,013	22	1,161	42	1,352	62	1,613
4	1,026	24	1,177	44	1,374	64	1,644
6	1,040	26	1,194	46	1,397	66	1,677
8	1,054	28	1,212	48	1,421	68	1,711
10	1,068	30	1,230	50	1,445	70	1,745
12	1,083	32	1,249	52	1,471	72	1,783
14	1,097	34	1,268	54	1,497	74	1,821
16	1,113	36	1,288	56	1,525	75	1,840
18	1,128	38	1,309	58	1,554		
20	1,144	40	1,330	60	1,582		

Otrzymywanie

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$

500 g drobno granulowanej, czystej cyny lub wiórów cynowych rozpuszczamy na gorąco w 1250 g 25%-owego kwasu solnego. Po rozpuszczeniu cyny roztwór odsączamy i gotujemy z niewielkim nadmiarem cyny, aby wytrącić zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia odsączamy i po zakwaszeniu roztworu kwasem solnym zagęszczamy do krystalizacji. Roztwór odstawiamy do lodówki, odsączamy kryształy i suszymy je na talerzu porowatym w ciepłym miejscu. Po zagęszczeniu przesączów dostajemy nowe porcje kryształów. Kryształy przechowujemy w zamkniętym naczyniu. Wydajność 800—880 g.

Rozpuszczanie cyny w kwasie solnym odbywa się szybciej po dodaniu kilku kawałków blachy platynowej.

Krystaliczny chlorek cynowy możemy odwodnić przez ogrzewanie. Sól ta najpierw topi się w swej wodzie krystalizacyjnej, potem zaś, po silniejszym ogrzaniu, traci ją i z powrotem ścina się na kryształy, które po silniejszym ogrzewaniu topią się jako bezwodny chlorek cynawy. Stop wylewamy na płytę i po ochłodzeniu proszkujemy go, umieszczamy w małej retorcie, pokrytej ochronną warstwą azbestu i po silnym ogrzaniu destylujemy bezwodny chlorek cynawy do szklanego odbieralnika (kolby destylacyjnej), chronionego rurką z chlorkiem wapniowym od wilgoci powietrza.

Bezwodny chlorek cynawy otrzymujemy również przez rozcieranie w moździerzu 38 g krystalicznego chlorku cynawego z 43 g bezwodnika octowego. Mieszanina silnie ogrzewa się. Woda krystalizacyjna chlorku cynawego odszczepia się, a bezwodnik octowy przechodzi w kwas octowy. Otrzymaną mieszaninę krystaliczną przemywamy eterem, sączymy przemywając eterem i suszymy w eksykatorze próżniowym nad kwasem siarkowym. Przesącze po odparowaniu w próżni dają nieco mniej czysty bezwodny chlorek cynawy.

Analiza. 0,5 g chlorku cynawego rozpuszczamy w 2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$), dodajemy 50 ml wody, 5 g winianu sodowo-potasowego i dwuwęglanu sodowego, aż płyn jest alkaliczny na lakmus, i miareczkujemy 0,1n roztworem jodu wobec skrobi. 1 ml 0,1n J odpowiada 11,282 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Chlorek cynawy powinien zawierać najwyżej do: 5 mg% części nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym, 10 mg% części nierozpuszczalnych w etanolu i kwasie solnym, 3 mg% SO_4, 5 mg% metali ciężkich, 50 mg% części niestrącalnych przez siarkowodór, 2 mg% Fe, 1,5 mg% NH_4 i 0,2 mg% As.

Roztwór chlorku cynawego (Bettendorffa)

Rozcieramy 50 g krystalicznego chlorku cynawego w 10 g dymiącego kwasu solnego, chłodzimy i nasycamy gazowym chlorowodorem. Roztwór odstawiamy do wyklarowania i sączymy przez gęsty lejek z płytką ze szkła porowatego.

Roztwór ten nie powinien dawać osadu po zmieszaniu z dziesięciokrotną ilością alkoholu i nie powinien dawać reakcji na siarczany.

Eterowy roztwór chlorku cynawego

70 g sproszkowanego, bezwodnego chlorku cynawego mieszamy z 350 g bezwodnego eteru, oraz, chłodząc lodem, nasycamy suchym chlorowodorem. Chlorek cynawy rozpuszcza się i powstaje nieco mętnawy roztwór, który sączymy przez gęsty lejek z płytką ze szkła porowatego.

Bezwodny chlorek cynawy można otrzymać z suchego chlorku cynawego przez stopienie go w parownicy porcelanowej w temp. 180°. Otrzymujemy go również przez rozpuszczenie chlorku krystalicznego w możliwie małej ilości suchej pirydyny dodanej w nadmiarze. Uzyskany roztwór sączymy, a przesącz odparowujemy do sucha; pozostałość suszymy w temp. 120°. Pozostaje produkt przyłączenia chlorku cynawego do pirydyny $SnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$; związek ten ogrzewany w próżni ulega rozkładowi do lotnej pirydyny oraz pozostałości — bezwodnego chlorku cynawego.

452. Chlorek cynowy *(Stannum tetrachloratum; stannum bichloratum)* $SnCl_4$

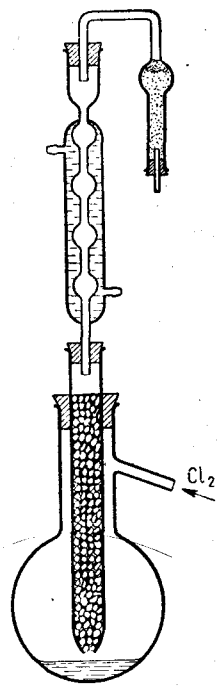
$M = 260{,}53$

Własności. Jest to bezbarwna, żrąca i dymiąca na powietrzu ciecz o gęstości 2,232. Krzepnie w temp. —33°. Wrze w temp. 114° (760 mmHg). Rozpuszcza się w zimnej wodzie. Rozkłada się w wodzie gorącej. Z wodą tworzy hydraty: $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ o $M = 350{,}61$ (trwały w temp. 19—56°), $SnCl_4 \cdot 4H_2O$ (trwały w temp. 56—63°) i $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ (trwały w temp. 64—85°).

Otrzymywanie (I)

$$Sn + 2Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$$

W szyjce kolby destylacyjnej umieszczamy probówkę szklaną, dochodzącą prawie do jej dna i posiadającą otwór w dnie (rys. 228). Probówkę zamykamy korkiem z chłodnicą zwrotną, zabezpieczoną od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapniowym. Do probówki dajemy 150 g granulowanej cyny, a przez rurkę boczną wpuszczamy do aparatu dość szybki strumień suchego chloru. Chlor reaguje z cyną, która silnie nagrzewa się i przechodzi w płynny chlorek cynowy ściekający z probówki do kolby. Należy dopuszczać chlor tak szybko, aby tworzący się chlorek cynowy nie wrzał zbyt silnie. Po rozpuszczeniu się całej cyny wyjmujemy probówkę z kolby, wrzucamy do cieczy mały kawałek granulowanej cyny, zamykamy kolbę szczelnie i odstawiamy na dobę, aby usunąć z cieczy rozpuszczony chlor. Otrzymaną ciecz destylujemy, dodając kilka kawałków staniolu, i zbieramy frakcję wrzącą w temp. 110—117°. Wydajność 300 g.



Rys. 228. Otrzymywanie chlorku cynowego

Gęstość wodnych roztworów $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ w temp. 15°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
2	1,012	22	1,137	42	1,293	62	1,491	82	1,759
4	1,024	24	1,151	44	1,310	64	1,514	84	1,791
6	1,036	26	1,165	46	1,329	66	1,538	86	1,824
8	1,048	28	1,180	48	1,347	68	1,563	88	1,859
10	1,059	30	1,195	50	1,366	70	1,587	90	1,893
12	1,072	32	1,210	52	1,386	72	1,614	92	1,932
14	1,084	34	1,2268	54	1,406	74	1,641	94	1,969
16	1,097	36	1,242	56	1,426	76	1,669	96	1,988
18	1,110	38	1,259	58	1,447	78	1,698		
20	1,1236	40	1,2755	60	1,468	80	1,727		

Otrzymywanie (II)

$$SnCl_2 + Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$$

W kolbie umieszczamy dość stężony przesączony roztwór chlorku cynawego i nasycamy go chlorem. Otrzymany roztwór zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy w lodówce i odsączamy wydzielone kryształy.

453. Chlorek cynowo-amonowy *(Stannum Ammonium chloratum)* $(NH_4)_2SnCl_6$

$M = 367{,}52$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie (15%).

Otrzymywanie

$$SnCl_2 + Cl_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2SnCl_6$$

Rozpuszczamy 100 g krystalicznego chlorku cynawego w 50 ml wody, dodając kwasu solnego. Roztwór sączymy i nasycamy go chlorem, po czym gotujemy, aby odpędzić chlor i dodajemy roztwór 47,3 g chlorku amonowego w 75 ml gorącej wody. Po ochłodzeniu wytrącają się kryształy, które odsączamy i przemywamy niewielką ilością zimnej wody. Wydajność 117—137 g.

454. Jodek cynowy *(Stannum tetrajodatum)* SnJ_4

$M = 626{,}38$

Własności. Tworzy żółte lub pomarańczowe kryształy; gęstość 4,696. Topi się w temp. 143,5°. Sublimuje w temp. 180°. Wrze w temp. 341°. Rozpuszcza się w dwusiarczku węgla (w 100 ml CS_2 w temp. 15° rozpuszcza się 145 g jodku cynowego), etanolu, eterze, chloroformie i benzenie. Pod wpływem wody rozkłada się.

Otrzymywanie (I)

$$Sn + J_4 \longrightarrow SnJ_4$$

50 g sproszkowanej cyny lub folii cynowej zadajemy 300 g suchego, przedestylowanego dwusiarczku węgla, mieszamy i powoli dodajemy porcjami 200 g sproszkowanego suchego jodu. Cyna rozpuszcza się, a jod znika. Roztwór odstawiamy w zakorkowanej flaszce na dobę, sączymy i zagęszczamy. Po ochłodzeniu wytrąca się jodek cynowy, który odsączamy i suszymy w eksykatorze próżniowym. Przesącz odparowujemy do sucha i otrzymujemy nieco mniej czysty jodek cynowy nadający się do syntez.

Jodek cynowy można otrzymać również przez mieszanie 126 g sproszkowanego jodu w kolbie szklanej i dodawanie 32 g sproszkowanej cyny. Po reakcji mieszaninę umieszczamy w rurze szklanej, zatapiamy i ogrzewamy przez 1—2 godziny w temp. 250°. Rurę ochładzamy i po otwarciu oddzielamy wierzchnią warstwę kryształów jodku cynowego od dolnej warstwy cyny.

Otrzymywanie (II)

Do kolby z chłodnicą zwrotną o szlifie szklanym dajemy 50 g sproszkowanej cyny i 300 g czystego bezwodnego dwusiarczku węgla. Na chłodnicę zakładamy rurkę z $CaCl_2$. Kolbę ochładzamy lodem i dodajemy do niej porcjami 200 g suchego sproszkowanego jodu. Podczas dodawania wstrząsamy kolbą, aby jod mieszał się z cyną. Cyna rozpuszcza się, powstaje brunatny płyn, który odsączamy bez dostępu wilgoci od nadmiaru cyny i odparowujemy go do sucha, a w końcu ogrzewamy pozostałość w próżni, w celu usunięcia śladów CS_2. Pozostaje jodek cynowy. Wydajność teoretyczna. Krystalizujemy go z CCl_4.

455. Siarczek cynowy *(Stannum bisulfuratum)* SnS_2

$M = 182{,}82$

Własności. Tworzy złociste kryształy o gęstości 4,5. Rozkłada się przy ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie, kwasie solnym i azotowym; rozpuszcza się w wodzie królewskiej, w roztworach siarczków i wodorotlenków potasowców oraz w pięciochlorku fosforu.

Otrzymywanie

$$Sn + 2S \longrightarrow SnS_2$$

W retorcie lub kolbie ze szkła trudno topliwego umieszczamy amalgamat (otrzymany przez stopienie 30 g cyny z 15 g rtęci) zmieszany z 17,5 g sproszkowanej siarki i 15 g chlorku amonowego. Kolbę lub retortę umieszczamy w piecu elektrycznym i powoli podgrzewamy przez kilka godzin, po czym ogrzewamy do czerwoności; sublimuje salmiak, następnie chlorek rtęciowy i siarczek rtęciowy i w końcu chlorek cynawy. W retorcie pozostaje żółty siarczek cynowy, który po rozbiciu jej wyjmujemy i proszkujemy.

456. Rtęć *(Hydrargyrum)* Hg

$A_{Hg} = 200{,}61$

Własności. Jest to srebrzysty, płynny metal; gęstość 13,546. Krzepnie w temp. —38,89°. Wrze w temp. 356,9° (760 mmHg). Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie azotowym, gorącej wodzie królewskiej i kwasie siarkowym; nie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym.

Gęstość rtęci i objętość 1 g rtęci w różnych temperaturach

Temperatura	Gęstość	Objętość 1 g Hg ml	Temperatura	Gęstość	Objętość 1 g Hg ml	Temperatura	Gęstość	Objętość 1 g Hg ml
−10°	13,6202	0,0734205	4°	13,5856	0,0736075	18°	13,5512	0,0737947
−9	6177	4338	5	5832	6209	19	5487	8081
−8	6152	4472	6	5807	6342	20	5462	8215
−7	6128	4606	7	5782	6476	21	5438	8348
−6	6103	4739	8	5758	6610	22	5413	8482
−5	13,6078	0,0734875	9	5733	6744	23	5389	8616
−4	6053	5006	10	13,5708	0,0736877	24	5364	8750
−3	6029	5140	11	5684	7011	25	13,5340	0,0738883
−2	6004	5273	12	5659	7145	26	5315	9017
−1	5879	5407	13	5634	7278	27	5291	9151
0	13,5955	0,0735540	14	5610	7412	28	5266	9285
1	5930	5674	15	13,5585	0,0737546	29	5242	9419
2	5906	5808	16	5561	7680	30	13,5217	0,0739552
3	5881	5941	17	5536	7813	31	5193	9686

Otrzymywanie

$$HgX + Fe \longrightarrow Hg + FeX$$

$$2HgX + 2CaO \longrightarrow 2Hg + 2CaX + O_2$$

$$4HgX + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 4Hg + 4NaX + 2CO_2 + O_2$$

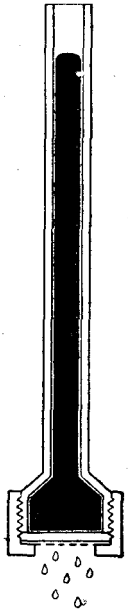
W retorcie porcelanowej lub żelaznej umieszczamy mieszaninę równych części jakiejkolwiek soli rtęci (cynober, odpadki rtęciowe itd.) sproszkowanej i zmieszanej z opiłkami żelaznymi, z mielonym wapnem palonym lub ze zmielonym, bezwodnym węglanem sodowym. Retortę silnie ogrzewamy i destylujemy surową rtęć do odbieralnika żelaznego, porcelanowego lub szklanego.

Surowa rtęć może zawierać zanieczyszczenia innymi metalami. Rtęć taką sączymy przez sączek z mocnej bibuły, który nakłuto u dołu igłą. Rtęć wycieka małymi kropelkami przez nakłucie, a zanieczyszczenia pozostają na sączku. Można też sączyć przez zamsz. W tym celu używana jest długa rurka żelazna zakończona lejkiem do wlewania rtęci. U dołu rurki znajduje się rozszerzenie z gwintem, na które nakręca się mufę; wewnątrz niej znajduje się sitko żelazne z położonymi krążkami zamszu. Po nakręceniu mufy wytwarza się filtr zamszowy. Następnie wlewamy do rury rtęć, która jest przeciskana swym ciężarem przez pory zamszu. Zanieczyszczenia pozostają na zamszu. Oczyszczona rtęć wycieka z rury. Zanieczyszczenia usuwamy po odkręceniu mufy (rys. 229). Rtęć można oczyścić przez sączenie przez gęste lejki ze szkła porowatego (Schott G 3), sącząc ją przy pomocy próżni.

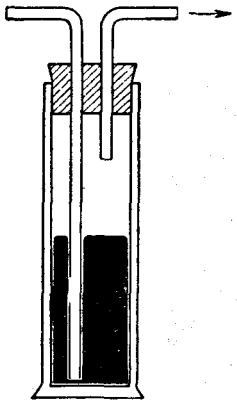
W handlowej rtęci znajdują się zanieczyszczenia pod postacią rozpuszczonych w niej metali: cynku, ołowiu, cyny, miedzi itd., które usuwamy przez zamianę ich w sole nierozpuszczalne.

Rtęć umieszczamy w mocnej płuczce z grubego szkła, zaopatrzonej w rurkę dochodzącą do jej dna, zwężoną na końcu. Płuczkę łączymy z próżnią i przez zwężoną rurkę wpuszczamy do rtęci silny strumień powietrza, które utlenia zanieczyszczenia do tlenków, zbierających się jako szary proszek na powierzchni rtęci. Proszek możemy odsączyć lub usunąć prądem wody (rys. 230).

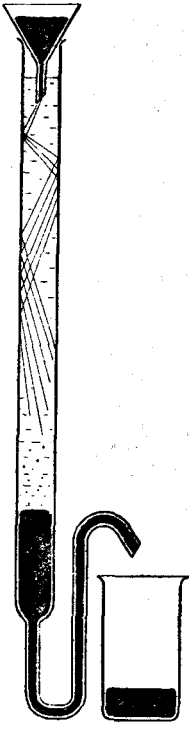
Zanieczyszczenia metaliczne można wreszcie usunąć zamieniając je na sole metodami chemicznymi. W tym celu umieszczamy rtęć ze środkiem



Rys. 229.
Filtrowanie rtęci



Rys. 230. Utlenianie zanieczyszczeń rtęci



Rys. 231.
Oczyszczanie rtęci

oczyszczającym w grubościennej butelce i wytrząsamy ją na trzęsawce (dobrze zakorkowaną) przez parę godzin. Zanieczyszczenia albo rozpuszczają się w płynie używanym do oczyszczania rtęci, albo w postaci szlamu gromadzą się w płynie na powierzchni jej i mogą być usunięte wymywaniem wodą. Rtęć możemy też mieszać mechanicznie z płynem oczyszczającym, stosując silne elektryczne mieszadło ssące, które rozbija rtęć w płynie na drobne kuleczki, stykające się dużą powierzchnią z oczyszczającym płynem. Rtęć wreszcie możemy przepuszczać pod postacią małych kropli przez długą rurę wypełnioną płynem oczyszczającym. Do płynu wlewamy ją przez mały, gęsty filtr z gęstą płytką ze szkła porowatego (G 2 lub G 1) w aparacie podanym na rys. 231.

Do oczyszczania rtęci używane są następujące płyny: 17%-owy kwas azotowy, 5%-owy roztwór azotanu rtęciawego w wodzie destylowanej zakwaszonej kwasem azotowym, aby nie wytrącał się azotan zasadowy, mieszanina 20 części wagowych roztworu chlorku żelazowego ($d = 1{,}282$) z 80 częściami wody, roztwór 5 g $K_2Cr_2O_7$ i 10 ml stęż. H_2SO_4 w 1 l wody.

Rtęć po oczyszczeniu przez te związki chemiczne wymywamy od szlamów gorącą i zimną wodą destylowaną, niekiedy uprzednio wymywamy ją jeszcze stężonym kwasem solnym, a potem dopiero wodą. Wymytą, czystą rtęć suszymy dokładnie bibułą i ewentualnie suszymy przez podgrzanie do temp. 120° oraz sączymy przez lejek z płytką ze szkła porowatego. Wymywanie wodą wodociągową prowadzi często do wytworzenia się na powierzchni rtęci cienkiej warstwy chlorku rtęciawego, trudnej do usunięcia mechanicznego.

Rtęć zanieczyszczoną olejami i tłuszczami wymywamy uprzednio benzyną lub, w wypadku tłuszczów, gorącym roztworem wodorotlenku potasowego.

Rtęć zawierającą sód lub potas (pozostałości po użyciu amalgamatów sodu i potasu) oczyszczamy ogrzewając i mieszając z 15—20%-owym kwasem solnym podgrzanym do 40—60°.

Rtęć handlowa zawiera niekiedy też metale szlachetne: złoto i srebro, których nie można usunąć z niej metodami chemicznymi. Rtęć taką musimy oddestylować, najlepiej w próżni. Do destylacji używamy kolby lub retorty z grubego, trudno topliwego szkła, połączonej z mocnym odbieralnikiem (kolba destylacyjna lub ssawkowa) chłodzonym prądem wody.

Kolba destylacyjna, w której ogrzewana jest rtęć, powinna być odizolowana warstwą azbestu celem zmniejszenia strat ciepła podczas destylacji. Destylację najlepiej prowadzimy w strumieniu suchego, czystego azotu lub dwutlenku węgla, suszonego w wieży z chlorkiem wapniowym. Podczas destylacji w prądzie powietrza niewielka część rtęci utlenia się i tlenek rtęciowy zanieczyszcza nam destylat. Rtęć można uwolnić od tlenku przez sączenie.

Analiza. 0,2 g rtęci rozpuszczamy na gorąco (na łaźni wodnej) w 10 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$). Po rozpuszczeniu rtęci dodajemy 20 ml wody i roztworu nadmanganianu potasowego, tak aby roztwór przybrał różowe zabarwienie i aby wytrącił się brunatny osad. Roztwór odbarwiamy roztworem siarczanu żelazawego i miareczkujemy 0,1n siarkocyjankiem amonowym wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n NH_4CNS odpowiada 10,03 mg Hg. Czysta rtęć nie powinna zawierać więcej jak: 2 mg% części nielotnych po wyprażeniu, 2 mg% części nierozpuszczalnych w kwasie azotowym ($d = 1{,}15$) na gorąco, 0,1 mg% obcych metali (jako Pb) i 0,3 mg% Fe. Rtęć gotowana minutę z równymi ilościami wody i tiosiarczanu sodowego nie powinna tracić swego połysku.

457. Tlenek rtęciowy *(Hydrargyrum oxydatum)* HgO

$M = 216{,}61$

Własności. Tworzy żółty lub czerwony krystaliczny proszek; gęstość 11,14. Przy ogrzaniu do temp. 100° rozkłada się. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,0052%); nie rozpuszcza się w etanolu i eterze; rozpuszcza się w kwasach.

Otrzymywanie (I)

$$HgCl_2 + 2NaOH \longrightarrow HgO + 2NaCl + H_2O$$

100 g chlorku rtęciowego rozpuszczamy na gorąco w 1000 ml wody, sączymy i wlewamy, mieszając, do roztworu 300 g 15%-owego roztworu wodorotlenku sodowego w 1000 ml wody. Roztwór odstawiamy w ciemnym miejscu do osadzenia się żółtego tlenku rtęciowego, który przemywamy przez dekantację, najlepiej ciepłą (30°) wodą, do zaniku odczynu alkalicznego. Osad odsączamy i suszymy w temp. 30° w ciemności. Wydajność żółtego tlenku rtęciowego około 75 g. Tlenek rtęciowy należy suszyć w próżni nad kwasem siarkowym.

Otrzymywanie (II)

$$2Hg(NO_3)_2 \longrightarrow 2HgO + 4NO_2 + O_2$$

Rozpuszczamy na gorąco 100 g rtęci w 121 g stężonego kwasu azotowego i 58 ml wody. Do mieszaniny tej dodajemy 100 g rtęci, mieszamy, ogrzewamy i odstawiamy na dobę. Następnie mieszaninę powoli odparowujemy na łaźni piaskowej, mieszając ją i ogrzewając, aż przyjmie ciemne zabarwienie i aż próbka tego związku stanie się czerwona po ochłodzeniu. Wydajność 194 g czerwonego tlenku rtęciowego.

Ślady azotanu można usunąć z tlenku przez rozcieranie go z wodą i roztworem wodorotlenku sodowego ogrzanym do temp. 30—40°. Osad przemywamy wodą przez dekantację, odsączamy i suszymy w ciemności.

Analiza. 0,25 g tlenku rtęciowego rozpuszczamy, wstrząsając, w 20 ml wody z 2 g jodku potasowego. Roztwór miareczkujemy 0,1n HCl wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 10,831 mg HgO. 1 g tlenku rtęciowego rozpuszczamy w 25 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) oraz dopełniamy do 100 ml wodą. 20 ml tego roztworu miareczkujemy 0,1n siarkocyjankiem amonowym wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n NH_4CNS odpowiada 10,831 mg HgO.

Tlenek rtęciowy powinien zawierać najwyżej: 0,03% części nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie azotowym, 0,025% pozostałości po wyprażeniu i nie powinien zawierać siarczanów i azotanów. Żółty tlenek rtęciowy wytrząsany z 10%-owym roztworem kwasu szczawiowego przechodzi w biały szczawian, czerwony — nie zmienia się.

458. Chlorek rtęciawy *(Hydrargyrum chloratum)* HgCl (Hg_2Cl_2)

[Kalomel]

$M = 236{,}07$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 7,15. Topi się w temp. 302°. Wrze w temp. 383,7°. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,00021% w temp. 18°); nie rozpuszcza się w etanolu; słabo rozpuszcza się w gorącym

kwasie azotowym lub solnym; rozpuszcza się dobrze w wodzie królewskiej i roztworze azotanu rtęciowego.

Otrzymywanie (I)

$$HgNO_3 + NaCl \longrightarrow HgCl + NaNO_3$$

100 g azotanu rtęciawego rozcieramy w moździerzu porcelanowym z 15 g 25%-owego kwasu azotowego i rozpuszczamy w 900 ml wody na zimno. Roztwór ten sączymy i dodajemy powoli, mieszając, do 30 g chlorku sodowego rozpuszczonego w 150 ml wody. Powstaje biały osad, który przemywamy przez dekantację tak długo, aż woda nie będzie już zawierała chlorków, po czym odsączamy i suszymy w temp. 100° w ciemności. Wydajność około 80 g.

Otrzymywanie (II)

$$HgCl_2 + Hg \longrightarrow 2HgCl$$

W moździerzu porcelanowym proszkujemy 100 g chlorku rtęciowego, dodajemy 75 g rtęci i rozcieramy razem zwilżając alkoholem, aż powstanie biała jednolita krystaliczna masa. Masę proszkujemy i ługujemy wodą, a następnie alkoholem, aż wyciągi nie dają reakcji na chlorki i rtęć (z H_2S). Otrzymany proszek suszymy w ciemności; sublimowany daje subtelny chlorek rtęciawy (*Hydrargyrum chloratum vapore paratum*).

Analiza. Chlorek rtęciawy gotowany z roztworem wodorotlenku sodowego nie powinien wydzielać amoniaku. Wyciąg alkoholowy z chlorku rtęciawego nie powinien dawać odczynu na chlorki ($HgCl_2$, Cl) i na metale ciężkie (z H_2S). Chlorek rtęciawy wytrząsany z kwasem solnym nie powinien ciemnieć (As). Po wyprażeniu może pozostawiać najwyżej 0,1% popiołu.

459. Chlorek rtęciowy *(Hydrargyrum bichloratum)* $HgCl_2$

[Sublimat]

$M = 271{,}52$

Własności. Tworzy bezbarwne, żrące i silnie trujące kryształy; gęstość 5,42. Topi się w temp. 275°. Wrze w temp. 301°. Rozpuszcza się w pirydynie, kwasie octowym, eterze (25%) i etanolu (33% w temp. 25°).

Zawartość $HgCl_2$ w nasyconych roztworach wodnych
[w gramach na 100 g roztworu]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
$HgCl_2$	3,5	4,6	6,1	7,7	9,3	14	23,1	38

Otrzymywanie (I)

$$Hg(SO_4) + 2NaCl \longrightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Rozcieramy w moździerzu porcelanowym 100 g siarczanu rtęciowego, 40 g sproszkowanego chlorku sodowego i 20 g 5%-owego kwasu solnego na papkę. Mieszaninę zostawiamy na dwa dni, rozcieramy ją i ekstrahujemy wrzącym alkoholem kilkakrotnie, za każdym razem sącząc roztwór na gorąco, aż alkohol po odparowaniu na szkiełku zegarkowym nie pozostawia osadu.

Przesączone roztwory odparowujemy do sucha, a pozostałość oczyszczamy przez krystalizację z wody. Wydajność 82 g.

Z mieszaniny siarczanu rtęciowego i NaCl można odsublimować chlorek rtęciowy. Sublimację można przeprowadzić w zlewce lub z retorty do dużego odbieralnika szklanego.

Otrzymywanie (II)

$$HgO + 2HCl \longrightarrow HgCl_2 + H_2O$$

100 g tlenku rtęciowego ogrzewamy w kolbie ze 160 g 25%-owego kwasu solnego i 280 ml wody, tak długo, aż tlenek rozpuści się. Roztwór sączymy na gorąco i odstawiamy do krystalizacji do lodówki. Wydzielone kryształy odsączamy, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy. Po zagęszczeniu przesączów otrzymujemy resztę tej soli. Wydajność 100—120 g.

Otrzymywanie (III)

$$Hg + Cl_2 \longrightarrow HgCl_2$$

50 g rtęci rozpuszczamy na gorąco w 100 g 25%-owego kwasu solnego i 50 g kwasu azotowego. Roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy do krystalizacji i po ochłodzeniu sączymy wydzielone kryształy, przemywamy je zimną wodą oraz krystalizujemy z wody (1 część z 5 części wody). Czysty chlorek rtęciowy otrzymujemy sublimując go z niewielką ilością tlenku rtęciowego.

Przez ogrzewanie z wodą królewską można otrzymać chlorek rtęciowy z różnych odpadków i soli rtęciowych.

Otrzymywanie (IV)

Umieszczamy w retorcie porcelanowej 100 g rtęci zmieszanej z 80 g soli kuchennej i 60 g sproszkowanego braunsztynu. Do mieszaniny tej dodajemy 110 g stężonego kwasu siarkowego i 30 ml wody; silnie ogrzewamy w retorcie, a potem prażymy. Do odbieralnika założonego na szyjkę retorty sublimuje chlorek rtęciowy, który oczyszczamy przez krystalizację z wody. Wydajność około 122 g.

Analiza. 0,2 g cyjanku potasowego rozpuszczamy w 30 ml wody i zobojętniamy 0,1n HCl wobec oranżu metylowego. Do roztworu tego dodajemy 0,2 g chlorku rtęciowego rozpuszczonego z 0,2 g chlorku sodowego w 10 ml wody. Roztwór miareczkujemy 0,1n KOH. 1 ml 0,1n KOH odpowiada 13,576 mg $HgCl_2$.

Chlorek rtęciowy powinien zawierać nie więcej jak: 20 mg% popiołu po wyprażeniu ze stężonym kwasem siarkowym, 20 mg% części niewytrącalnych siarkowodorem, 1 mg% metali ciężkich (Pb) i 0,5 mg% Fe. Roztwór tego związku nie powinien: redukować nadmanganianu potasowego i nie powinien zawierać arsenu.

460. Bromek rtęciowy *(Hydrargyrum bibromatum)* $HgBr_2$

$M = 360{,}44$

Własności. Tworzy bezbarwne, trujące kryształy; gęstość 5,73. Topi się w temp. 236°. Wrze w temp. 325°. Nie rozpuszcza się prawie w eterze; rozpuszcza się w metanolu, etanolu (15%) i wodzie (w 100 g wody w temp. 100° rozpuszcza się 25 g, w 20° — 0,5 g).

Otrzymywanie

$$Hg + Br_2 \longrightarrow HgBr_2$$

100 g rtęci, 1200 ml wody i 85 g bromu wytrząsamy w butelce ze szklanym korkiem, aż zniknie brom, a rtęć przejdzie w biały proszek (najlepiej w temp. 50°). Do mieszaniny tej dodajemy 600 g wody i gotujemy w zlewce, aż rozpuści się. Roztwór sączymy na gorąco, ochładzamy, a po ochłodzeniu odsączamy wydzielone kryształy, które przemywamy niewielką ilością zimnej wody. Przesącze zagęszczamy do nowej krystalizacji i odsączamy nowe kryształy. Otrzymany bromek rtęciowy możemy oczyścić przez krystalizację z alkoholu lub przez sublimację.

Analiza. Bromek rtęciowy analizujemy podobnie jak chlorek rtęciowy.

461. Jodek rtęciawy *(Hydrargyrum jodatum)* HgJ (Hg_2J_2)

$M = 327{,}53$

Własności. Tworzy drobne, żółte kryształy albo bezpostaciowy żółty proszek; gęstość 7,7. Sublimuje w temp. 140°. Rozkłada się w temp. 290—310°. Nie rozpuszcza się w eterze, etanolu i wodzie; rozpuszcza się w amoniaku i roztworze jodku potasowego.

Otrzymywanie

$$Hg + J \longrightarrow HgJ$$

W moździerzu porcelanowym umieszczamy 60 g rtęci i 4,5 g alkoholu. Rtęć rozcieramy i małymi porcjami dodajemy 38,3 g sproszkowanego jodu,

aż znikną kulki rtęci i mieszanina stanie się zielonożółta. Otrzymany osad odsączamy i przemywamy alkoholem do momentu kiedy przesącze nie będą już zawierały rtęci (nie będą czernieć od H_2S). Alkohol wyciąga niewielkie ilości jodku rtęciowego, które powstały podczas tej reakcji. Osad suszymy w ciemności na talerzu porowatym. Wydajność około 95 g.

Jodek rtęciawy nie powinien dawać pozostałości rozpuszczalnej w alkoholu (HgJ_2,$HgCl_2$). Pozostałość nie powinna dawać reakcji na Hg i na Cl. Po wyprażeniu może ona zostawiać do 0,1% popiołu.

462. Jodek rtęciowy *(Hydrargyrum bijodatum)* HgJ_2

$M = 454{,}45$

Własności. Tworzy czerwone lub żółte kryształy; gęstość 6,283 (czerwone) i 6,271 (żółte). Odmiana czerwona w temp. 130° przechodzi w odmianę żółtą, która topi się w temp. 259° i wrze w temp. 354°. Obie odmiany prawie nie rozpuszczają się w wodzie (0,0061%), rozpuszczają się natomiast w eterze. Odmiana czerwona rozpuszcza się w etanolu (w 25° — 1,8%) i acetonie, odmiana zaś żółta bardzo trudno rozpuszcza się w etanolu. Obie odmiany rozpuszczają się w roztworach tiosiarczanu sodowego i jodku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$HgCl_2 + 2KJ \longrightarrow HgJ_2 + 2KCl$$

W zlewce umieszczamy 2500 ml destylowanej wody, mieszamy mechanicznie i równocześnie wlewamy wąskimi strumieniami przesączone roztwory: 100 g chlorku rtęciowego w 2000 ml wody i 125 g jodku potasowego w 380 ml wody. Powstaje czerwony osad, który przemywamy wodą przez dekantację, odsączamy i przemywamy ponownie, aż przesącz nie zawiera chlorowca (słaba opalizacja z $AgNO_3$). Osad suszymy na talerzu porowatym w temp. 50—70°. Wydajność 165—170 g.

Otrzymywanie (II)

$$Hg + 2J \longrightarrow HgJ_2$$

100 g rtęci zwilżonej 5 ml alkoholu rozcieramy w moździerzu porcelanowym i dodajemy powoli 127 g sproszkowanego jodu, aż znikną kulki rtęci i powstanie czerwonawa papka, którą odstawiamy na dobę, rozcieramy z wodą, sączymy, myjemy wodą i alkoholem. Powstały osad oczyszczamy przez sublimację. Otrzymujemy żółtą odmianę jodku rtęciowego.

Analiza. Jodek rtęciowy powinien rozpuszczać się bez osadu w pięćdziesięciokrotnej ilości gorącego etanolu. Po ochłodzeniu z roztworu tego wypada jodek rtęciowy, a przesącz nie powinien być kwaśny na lakmus ($HgCl_2$).

Po wyprażeniu jodek rtęciowy powinien zostawić tylko do 0,1% pozostałości. Wyciąg z jodku rtęciowego zimną wodą powinien dawać słabą opalizację z azotanem srebrowym i słabe zbrunatnienie z siarkowodorem.

463. Jodek rtęciowo-potasowy *(Hydrargyrum-Kalium jodatum)*

$$Hg_2K_2J_6 \cdot 3H_2O$$

$M = 1294{,}99$

Własności. Tworzy żółte, higroskopijne kryształy. Rozkłada się pod wpływem wody. Rozpuszcza się w eterze, etanolu i kwasie octowym.

Otrzymywanie

$$2HgJ_2 + 2KJ \longrightarrow Hg_2K_2J_6$$

100 g jodku rtęciowego i 38 g jodku potasowego rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody, sączymy i odstawiamy do krystalizacji w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Po kilku dniach wytrącają się żółte kryształy, które odsączamy i suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze. Związek ten oczyszczamy przez krystalizację w etanolu.

Odczynnik Mayera

Rozpuszczamy 50 g jodku potasowego w 100 ml wody i mieszamy z roztworem 13,5 g chlorku rtęciowego w 800 ml wody. Po zmieszaniu dopełniamy do 1000 ml wodą i sączymy.

Odczynnik Nesslera

(I) Rozpuszczamy 4,25 g jodku potasowego w 5 ml wygotowanej redestylowanej wody i dodajemy 6 g jodku rtęciowego oraz mieszamy do rozpuszczenia się jodku. Do roztworu tego dodajemy roztworu 15 g czystego wodorotlenku sodowego w 75 ml wygotowanej redestylowanej wody. Po wymieszaniu otrzymany roztwór dopełniamy do objętości 100 ml redestylowaną, wygotowaną wodą. Po upływie 4—6 godzin odczynnik ten sączymy przez gęsty lejek z płytką ze szkła porowatego, a następnie przechowujemy go w lodówce, w ciemnej flaszce z twardego szkła. Odczynnik ten dobrze nadaje się do kolorymetrycznych oznaczeń amoniaku.

(II) Rozpuszczamy 115 g jodku rtęciowego i 80 g jodku potasowego w 400 ml destylowanej wygotowanej wody, dopełniamy tą wodą do objętości 500 ml i mieszamy z 500 ml 6n wodorotlenku sodowego. Po kilku godzinach roztwór sączymy przez szkło porowate i przechowujemy w ciemnej flaszce.

(III) 150 g jodku potasowego i 110 g sproszkowanego jodu wytrząsamy ze 100 ml destylowanej wody. Dodajemy 145 g rtęci i wytrząsamy dalej, aż

zniknie jod, a następnie wytrząsamy jeszcze przez 15 minut. Zlewamy ciecz z nadmiaru rtęci, dopełniamy ją do objętości 2000 ml wodą i dodajemy 9333 ml 10%-owego roztworu wodorotlenku sodowego nie zawierającego węglanów. Roztwór przechowujemy w szczelnej ciemnej butelce z twardego szkła. Po kilku dniach roztwór sączymy.

464. Amidochlorek rtęciowy *(Hydrargyrum amido-chloratum)*

$ClHgNH_2$

[*Hydrargyrum praecipitatum album*]

$M = 252{,}09$

Własności. Jest to bezbarwny, bezpostaciowy proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie i w etanolu; rozpuszcza się w kwasie octowym i azotowym oraz roztworach soli amonowych. Ogrzany rozkłada się.

Otrzymywanie

$$HgCl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow ClHgNH_2 + 2H_2O$$

Do zimnego, przesączonego roztworu 20 g chlorku rtęciowego w 400 ml wody wlewamy, mieszając, 30 g 10%-owego amoniaku tak, aby roztwór miał silną woń amoniaku. Wytrąca się biały osad, który odsączamy, przemywamy 180 ml zimnej wody i suszymy w temp. 30° na talerzu porowatym. Wydajność 18 g.

Analiza. Amidochlorek rtęciowy powinien rozpuszczać się w 50-ciokrotnej ilości 30%-owego kwasu octowego w temp. 30° (osad HgCl); prażony powinien ulatniać się z rozkładem, bez pozostawienia popiołu.

465. Azotan rtęciawy *(Hydrargyrum nitricum oxydulatum)*

$HgNO_3 \cdot H_2O$

$M = 280{,}63$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 4,79. Topi się w temp. 70°. Pod wpływem wody rozkłada się. Rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym; nie rozpuszcza się w amoniaku.

Otrzymywanie

$$3Hg + 4HNO_3 \longrightarrow 3HgNO_3 + NO + 2H_2O$$

W parownicy porcelanowej umieszczamy 150 g 25%-owego kwasu azotowego i 100 g czystej rtęci, zakrywamy szkłem i odstawiamy na kilka dni w chłodne miejsce. Rtęć powoli rozpuszcza się z wydzieleniem brunatnego

dwutlenku azotu, a na jej powierzchni gromadzą się bezbarwne kryształy azotanu rtęciawego. Gdy rtęć już się więcej nie rozpuszcza, mieszaninę ostrożnie podgrzewamy, aby rozpuścić kryształy azotanu rtęciawego, zlewamy ciecz znad rtęci, sączymy ją przez lejek z płytką ze szkła porowatego i odstawiamy do lodówki do krystalizacji. Kryształy odsączamy przez lejek ze szkła porowatego, wyciskamy je i suszymy na talerzu porowatym w temperaturze pokojowej. Jeśli kryształy nie są bezbarwne, rozcieramy je z równą objętością wody zakwaszonej kwasem azotowym, aby nie tworzył się biały osad zasadowego azotanu rtęciawego, sączymy i odstawiamy do krystalizacji. Przesącze pokrystaliczne po dodaniu kwasu azotowego używamy do otrzymywania nowych porcji azotanu rtęciawego z rtęci. Wydajność 100—120 g.

Analiza. 0,2 g azotanu rtęciawego rozpuszczamy w 5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i do roztworu tego dodajemy 0,1n nadmanganianu potasowego dopóty, dopóki roztwór nie zabarwi się na różowo i nie powstanie brunatny osad. Roztwór odbarwiamy następnie roztworem siarczanu żelazawego i dopełniamy wodą do objętości 20 ml, po czym miareczkujemy 0,1n siarkocyjankiem amonowym wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n NH_4CNS odpowiada 14,032 mg $HgNO_3H_2O$.

Azotan rtęciawy po wyprażeniu powinien pozostawić nie więcej jak 0,025% popiołu. Przesącz po wytrąceniu roztworu azotanu rtęciawego nie powinien ciemnieć od siarkowodoru (sole rtęciowe), po wytrąceniu azotanu rtęciawego amoniakiem i kwasem mrówkowym nie powinien zawierać chlorków, siarczanów i metali ciężkich oraz żelaza.

466. Azotan rtęciowy *(Hydrargyrum nitricum oxydatum)* $Hg(NO_3)_2$

$M = 324{,}6$

Własności. Tworzy żółtawy, higroskopijny proszek o gęstości 4,39. Topi się w temp. 79°. Przy silniejszym ogrzaniu rozkłada się. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w acetonie, kwasie azotowym i amoniaku. Z wodą tworzy krystaliczną, bezbarwną, higroskopijną sól dwuwodną $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ o $M = 360{,}66$.

Otrzymywanie (I)

$$3Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

100 g czystej rtęci rozpuszczamy na gorąco w 500 g 25%-owego kwasu azotowego i gotujemy tak długo, aż próbka roztworu nie daje już osadu z rozcieńczonym kwasem solnym. Roztwór sączymy przez lejek z płytką ze szkła porowatego i zagęszczamy go do syropu. Z syropu strącamy kryształy azotanu rtęciowego dymiącym kwasem azotowym i odsączamy je przez szkło porowate, po czym suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Syropowaty roztwór wodny tej soli ścina się na kryształy, gdy pozostawimy go w eksykatorze nad kwasem siarkowym przez kilka dni.

Otrzymywanie (II)

$$HgO + 2HNO_3 \longrightarrow Hg(NO_3)_2 + H_2O$$

100 g tlenku rtęciowego rozpuszczamy na gorąco z 250 ml 25%-owego kwasu azotowego. Roztwór sączymy przez szkło porowate, zagęszczamy do syropu i zostawiamy do krystalizacji w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Kryształy odsączamy przez lejek ze szkła porowatego i suszymy na talerzu porowatym w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Analiza. W azotanie rtęciowym rtęć oznaczamy podobnie jak w przypadku chlorku rtęciowego. Azotan rtęciowy nie powinien dawać zmętnienia z kwasem solnym (sole rtęciawe), z azotanem srebrowym i chlorkiem barowym. Prażony powinien pozostawiać ślad popiołu.

467. Odczynnik Millona

(I) 50 g rtęci rozpuszczamy na gorąco w 100 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$), dodajemy dwie objętości wody, zobojętniamy 20%-owym NaOH i sączymy.

(II) 2 ml rtęci rozpuszczamy w temperaturze pokojowej w 20 ml stężonego kwasu azotowego w ciągu kilkunastu minut. Następnie dodajemy 32 ml wody destylowanej i nieco kwasu azotowego, aby osad rozpuścił się. Do cieczy dodajemy powoli, mieszając, 10%-owego roztworu wodorotlenku sodowego do wytworzenia się słabego zmętnienia, po czym dodajemy 5 ml kwasu azotowego (1 cz. stężonego HNO_3 na 4 cz. wody).

468. Siarczek rtęciowy *(Hydrargyrum sulfuratum)* HgS

$M = 232{,}67$

Własności. Jest to czarny, bezpostaciowy lub krystaliczny proszek o gęstości 7,67 lub czerwony krystaliczny proszek (cynober) o gęstości 8,09. Obie odmiany topią się i sublimują w temp. 580°, są nierozpuszczalne w wodzie, kwasie azotowym i roztworach wodorotlenków potasowców, rozpuszczają się natomiast w wodzie królewskiej i roztworach siarczku sodowego.

Otrzymywanie (I)

$$Hg + S \longrightarrow HgS$$

W moździerzu porcelanowym rozcieramy przez pół godziny 90 g rtęci z 34,2 g osadzonej siarki, aż z mieszaniny znikną kuleczki rtęci i powstanie czarny proszek. Proszek umieszczamy w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej, dodajemy 22,5 g wodorotlenku potasowego rozpuszczonego w 120 g wody, mieszamy i ogrzewamy w temp. 45—50° przez 8—12 godz, uzupełniając wyparowaną wodę do momentu, w którym osad przyjmie czerwoną barwę.

Do mieszaniny dodajemy wody, odsączamy osad, przemywamy wodą i alkoholem do zaniku odczynu alkalicznego, a następnie dwusiarczkiem węgla dopóty, dopóki w przesączach znajduje się siarka. Osad suszymy w temp. 50—60°. Wydajność 90—96 g.

Otrzymywanie (II)

$$Hg(O_2CCH_3)_2 + H_2S \longrightarrow HgS + 2CH_3CO_2H$$

Rozpuszczamy w 200 ml lodowatego kwasu octowego 70 g octanu rtęciowego i 50 g siarkocyjanku amonowego. Roztwór sączymy i nasycamy na gorąco (powoli) siarkowodorem. Następnie odparowujemy stopniowo kwas octowy (tworzy się trujący HCN), aż czarny osad przejdzie w czerwony. Podczas odparowywania roztwór mieszamy. Po reakcji mieszaninę ochładzamy, dodajemy 400 ml wody, mieszamy, sączymy i przemywamy osad, po czym go suszymy. Wydajność 50 g.

Analiza. Siarczek rtęciowy nie powinien rozpuszczać się w kwasie azotowym ani zmieniać w nim barwy. Przesącz po wytrząsaniu tego związku z rozcieńczonym kwasem azotowym nie powinien ciemnieć od siarkowodoru (sole metali ciężkich i inne sole rtęci), a po dodaniu amoniaku powinien dawać tylko ślad brunatnego zmętnienia (Fe). Związek ten wytrząsany z roztworem wodorotlenku sodowego powinien dać przesącz nie mętniejący po zakwaszeniu kwasem solnym i nie wydzielający siarkowodoru (As, Sb, siarczki).

469. Siarczan rtęciawy *(Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum)*

Hg_2SO_4

$M = 497{,}28$

Własności. Tworzy żółtawy, krystaliczny proszek o gęstości 7,56. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. Rozpuszcza się słabo w wodzie (w temp. 25° — 0,06%); rozpuszcza się w kwasach siarkowym i azotowym.

Otrzymywanie (I)

$$2HgNO_3 + Na_2SO_4 \longrightarrow Hg_2SO_4 + 2NaNO_3$$

28 g krystalicznego azotanu rtęciawego rozpuszczamy w 300 ml wody dodając kwasu azotowego w takiej ilości, aby rozpuścił się tworzący się męt azotanu zasadowego. Roztwór ten sączymy i dolewamy do niego przesączony roztwór 20 g krystalicznego siarczanu sodowego w 100 ml wody. Powstaje biały osad, który odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w temp. 30—50° w ciemnym miejscu.

Otrzymywanie (II)

$$2Hg + 2H_2SO_4 \longrightarrow Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

50 g rtęci ogrzewamy z 25—50 g stężonego kwasu siarkowego tak długo, aż połowa rtęci przejdzie w siarczan rtęciawy. Do mieszaniny dodajemy wody i odszlamowujemy żółtawy osad siarczanu rtęciawego od rtęci, po czym odsączamy osad i przemywamy go wodą.

470. Siarczan rtęciowy *(Hydrargyrum sulfuricum)* $HgSO_4$

$M = 296{,}67$

Własności. Tworzy drobnokrystaliczny, bezbarwny proszek o gęstości 6,47. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Z wodą tworzy nierozpuszczalną sól zasadową. Nie rozpuszcza się w etanolu, acetonie i amoniaku; rozpuszcza się w kwasach i roztworach chlorków potasowców.

Otrzymywanie (I)

$$HgO + H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + H_2O$$

W parownicy rozpuszczamy, gotując, 108 g żółtego tlenku rtęciowego w 194,4 g stężonego kwasu siarkowego i 540 ml wody. Odsączamy roztwór na gorąco przez lejek z płytą ze szkła porowatego, ochładzamy i sączymy wydzielone kryształy siarczanu rtęciowego, które możemy krystalizować z wody zakwaszonej kwasem siarkowym. Wydajność około 149 g.

Otrzymywanie (II)

$$3Hg + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \longrightarrow 3HgSO_4 + 2NO + 4H_2O$$

Umieszczamy w kolbie szklanej 72 g rtęci, 40 g stężonego kwasu siarkowego, 20 ml wody i 20 ml 25%-owego kwasu azotowego. Zawartość kolby ogrzewamy następnie dopóty, dopóki nie przestaną wydzielać się brunatne tlenku azotu i nie rozpuści się rtęć. Otrzymany roztwór odparowujemy w parownicy porcelanowej na łaźni piaskowej do sucha, mieszamy z niewielką ilością 35%-owego kwasu siarkowego i sączymy przez lejek z płytą ze szkła porowatego. Osad suszymy w temp. 100°. Wydajność 100 g.

Siarczan rtęciowy powinien rozpuszczać się bez osadu (Hg_2SO_4) w gorącym, rozcieńczonym kwasie solnym.

471. Cyjanek rtęciowy *(Hydrargyrum cyanatum)* $Hg(CN)_2$

$M = 252{,}83$

Własności. Tworzy bezbarwny, drobnokrystaliczny osad; gęstość 4,0. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. W 100 ml wody w temp. 14° rozpuszcza się 9,3 g tej soli, w 100° — 53 g. W 100 ml etanolu w temp. 20° rozpuszcza

się 10 g tej soli, a w 100 ml metanolu — 44,1 g. Związek ten rozpuszcza się w glicerynie i amoniaku, nie rozpuszcza się zaś w benzenie.

Otrzymywanie (I)

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 9HgO \longrightarrow 9Hg(CN)_2 + 3FeO + 2Fe_2O_3$$

110 g 50%-owego wodnego roztworu sześciowodnego chlorku żelazowego mieszamy z 600 ml wody, po czym sączymy i powoli wlewamy do mieszanego przesączonego roztworu 60 g krystalicznego żelazocyjanku potasowego w 700 ml wody. Tworzy się osad o zabarwieniu indygowym, który przemywamy dokładnie wodą przez dekantację, następnie zaś dwa razy (po 100 ml) 2%-owym kwasem solnym ogrzanym do temp. 60° i w końcu wodą. Odsączony osad przemywamy wodą, aż próbka przesączu nie będzie zawierała chlorków. Otrzymany osad mieszamy z 200 ml wody, w parownicy porcelanowej, ogrzewamy na łaźni wodnej i dodajemy powoli zawiesinę 86 g żółtego tlenku rtęciowego w niewielkiej ilości wody, przy ciągłym mieszaniu zawiesiny w parownicy (najlepiej za pomocą mieszadła mechanicznego). Roztwór ogrzewamy przez 2 godz na łaźni wodnej, a następnie gotujemy na siatce, aż osad zmieni barwę z niebieskiej na brunatną. Podczas ogrzewania może wydzielać się trujący cyjanowodór. Nieobecność tlenku rtęciowego w odsączonym osadzie wskazuje na koniec reakcji (HgO, jako ciężki osad, szybko opada na dno naczynia, tlenki żelaza zaś pozostają w zawiesinie). Gdyby osad nie tracił niebieskiej barwy, należy dodać jeszcze nieco tlenku rtęciowego i gotować roztwór do zbrunatnienia osadu. Odsączamy osad od płynu i przemywamy go wrzącą wodą dopóty, dopóki przesącz daje osad z azotanem srebrowym. Przesącze zagęszczamy do 300 ml, sączymy, zagęszczamy do pojawienia się warstwy kryształów na powierzchni, dodajemy 20 ml wody, gotujemy, ochładzamy do temp. 40°, zakwaszamy roztwór wodnym roztworem cyjanowodoru i odstawiamy w lodówce do krystalizacji na dobę. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy w temp. 40°. Po zagęszczeniu przesączu krystalizuje nowa porcja tej soli. Wydajność 80—90 g.

Otrzymywanie (II)

$$HgSO_4 + 2NaCN \longrightarrow Hg(CN)_2 + Na_2SO_4$$

62 g cyjanku sodowego proszkujemy i mieszamy ze 100 ml wody. Zawiesinę mieszamy i dodajemy powoli 180 g siarczanu rtęciowego, aż wytworzy się grudkowaty biały osad cyjanku rtęciowego. Gdyby osad był żółtawy, dodajemy więcej cyjanku sodowego i mieszamy tak długo, aż osad zbieleje. Roztwór ogrzewamy na łaźni wodnej do zakończenia reakcji. Po ochłodzeniu rozcieramy masę krystaliczną, ekstrahujemy ją 400 ml wrzącego 95%-owego alkoholu i sączymy. Przesącz odparowujemy, a pozostałość krystalizujemy z wody zakwaszonej cyjanowodorem.

Analiza. Roztwór wodny cyjanku rtęciowego powinien być obojętny na lakmus, nie powinien dawać reakcji na chlorki i po dodaniu jodku potasowego powinien nieznacznie tylko różowieć fenoloftaleinowy papierek (oksycyjanek rtęciowy). Po prażeniu powinien ulatniać się bez popiołu.

472. Oksycyjanek rtęciowy *(Hydrargyrum oxycyanatum)*

$$Hg(CN)_2 \cdot HgO$$

$M = 469{,}24$

Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek; gęstość 4,437. Przy silnym ogrzaniu wybucha. Rozpuszcza się dobrze w gorącej wodzie, miernie w zimnej (1,25%), trudno zaś w etanolu.

Otrzymywanie

$$HgO + Hg(CN)_2 \longrightarrow Hg(CN)_2 \cdot HgO$$

Wlewamy, mieszając, gorący, przesączony roztwór 30 g chlorku rtęciowego w 300 ml wody do roztworu 90 g 15%-owego wodorotlenku sodowego w 300 ml wody. Wytrąca się żółty tlenek rtęciowy, który przemywamy dokładnie wodą przez dekantację i sączymy. Wilgotny osad dodajemy do roztworu 34,2 g cyjanku rtęciowego w 750 ml wody i ogrzewamy tak długo, aż się rozpuści. Roztwór sączymy na gorąco i odparowujemy na łaźni wodnej do sucha. Wydajność 58 g. Z soli tej można otrzymać czysty oksycyjanek rtęciowy przez krystalizację z wody.

Analiza. Rozpuszczamy 0,5 g oksycyjanku rtęciowego i 0,5 chlorku sodowego w 50 ml wody i miareczkujemy ten roztwór 0,1n HCl wobec dwumetyloaminoazobenzenu. 1 ml 0,1n HCl odpowiada 23,462 mg oksycyjanku rtęciowego. Po prażeniu związek ten powinien pozostawiać najwyżej 0,1% popiołu i powinien wykazywać tylko ślady chlorków.

473. Octan rtęciowy *(Hydrargyrum aceticum oxydatum)*

$$Hg(O_2CCH_3)_2$$

$M = 318{,}66$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,27. Rozpuszcza się w wodzie (w temp. 20° — 25%), alkoholu i eterze.

Otrzymywanie

$$HgO + 2CH_3COOH \longrightarrow Hg(O_2CCH_3)_2 + H_2O$$

50 g świeżo wytrąconego tlenku rtęciowego (żółtego) rozpuszczamy na gorąco w 100 g 30%-owego kwasu octowego. Roztwór sączymy i zagęszczamy

do krystalizacji, po czym odstawiamy do lodówki na dobę i odsączamy wydzielone kryształy. Przesącz po nowym zagęszczeniu daje dalsze porcje kryształów, które suszymy w temp. 30°. Wydajność 73 g.

Analiza. W octanie rtęciowym rtęć oznaczamy podobnie jak w przypadku chlorku rtęciowego. Związek ten prażony nie powinien pozostawiać popiołu. Roztwór jego nie powinien dawać osadu z kwasem solnym (sole rtęciawe), powinien dawać żółty osad z wodorotlenkiem sodowym, a biały z amoniakiem.

474. Miedź *(Cuprum)* Cu

$A = 65{,}57$

Własności. Jest to czerwony, krystaliczny metal; gęstość 8,92. Topi się w temp. 1083°. Wrze w temp. 2310°. Nie rozpuszcza się w wodzie; bardzo trudno rozpuszcza się w kwasie solnym i amoniaku; rozpuszcza się dobrze w kwasie azotowym i gorącym kwasie siarkowym.

Otrzymywanie (I)

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

Sproszkowany tlenek miedziowy ogrzewamy w rurze ze szkła trudno topliwego w temp. 200—300° w strumieniu czystego, suchego wodoru, aż wydzielający się gaz nie będzie już zawierał pary wodnej (ochłodzony w rurze szklanej nie będzie osadzał rosy na jej ściankach). Czarny tlenek miedzi przechodzi w czerwony proszek metalicznej miedzi.

Czynną rozdrobnioną miedź, używaną jako katalizator, otrzymujemy przez ogrzewanie w rurze szklanej w strumieniu suchego wodoru (w temp. 170—180°) subtelnego tlenku miedziowego, otrzymanego w wyniku reakcji między gorącym roztworem wodorotlenku sodowego a gorącym roztworem siarczanu miedziowego. Tlenek ten ogrzewamy w wodorze przez 2 godz, aż przejdzie w miedź zabarwioną na czerwono, i przestanie się z niego wydzielać para wodna. Proszek chłodzimy w strumieniu wodoru.

Dobry katalizator miedziowy otrzymujemy również z wodorotlenku miedziowego. Do przesączonego roztworu 100 g azotanu miedziowego w 1500 ml wody, mieszanego mechanicznie, wkraplamy z szybkością 20 ml na minutę mieszaninę jednej objętości amoniaku (d=0,89) z dwoma objętościami wody, tak aby odczyn roztworu był zasadowy. Powstaje osad wodorotlenku miedziowego, który przemywamy dokładnie przez dekantację, odsączamy, suszymy w temp. 110° i ogrzewamy następnie przez 4 godz w rurze w temp. 220° w strumieniu suchego wodoru i ochładzamy powstałą miedź w strumieniu wodoru.

Jako katalizator używana jest ponadto miedź osadzona na pumeksie lub porowatej porcelanie. Kawałki pumeksu wielkości grochu wygotowujemy

w stężonym kwasie azotowym i wodzie, po czym suszymy. 100—300 g tego pumeksu umieszczamy w parownicy porcelanowej i dodajemy do niego 40 g azotanu miedziowego, rozpuszczonego w 80 ml wrzącej wody. Ciecz z pumeksem mieszamy i suszymy na łaźni wodnej. Pumeks nasycony azotanem miedziowym prażymy w tyglu miedzianym tak długo, aż przestaną się wydzielać brunatne tlenki azotu. Po ochłodzeniu umieszczamy go w rurze ze szkła trudno topliwego, napełniamy rurę suchym wodorem, ogrzewamy elektrycznie do temp. 180—220°. Pumeks ogrzewamy w strumieniu suchego wodoru tak długo, aż przyjmie czerwoną barwę.

400 g sproszkowanego pumeksu, uprzednio wygotowanego kwasem azotowym i wodą, suszymy w temp. 100° i mieszamy z 36 g sproszkowanego suchego węglanu miedziowego. Proszek mieszamy i dodajemy 40 g 42%-owego szkła wodnego. Otrzymaną mieszaninę suszymy w temp. 100°, proszkujemy i ogrzewamy w rurze szklanej w temp. 200—240° w strumieniu suchego wodoru, aż wytworzy się czerwona miedź metaliczna.

Otrzymywanie (II)

$$CuSO_4 + Zn \longrightarrow Cu + ZnSO_4$$

Do przesączonego roztworu 100 g siarczanu miedziowego w 300 ml wody z 10 ml stężonego kwasu solnego dodajemy 30 g czystego cynku. Mieszaninę ogrzewamy na łaźni wodnej tak długo, aż przesącz przestanie być niebieski i wytworzy się czerwony osad miedzi. Osad przemywamy wodą przez dekantację i podgrzewamy trzykrotnie z 50 ml 10%-owego kwasu siarkowego, aż przestanie wydzielać się wodór (usuwamy ślady cynku), po czym odsączamy go i przemywamy 50 ml wody i 50 ml alkoholu. Osad suszymy w eksykatorze próżniowym nad kwasem siarkowym bez dostępu tlenu lub w atmosferze wodoru albo gazu świetlnego. Tlen powietrza utlenia miedź i znosi jej katalityczne właściwości. Wydajność 24 g.

Zamiast cynku w kawałkach lub granulkach do otrzymywania tej miedzi można używać pyłu cynkowego. Do syntez chemicznych najlepiej nie używać tej miedzi w postaci suchej, lecz pod postacią wilgotnej pasty z wodą lub alkoholem. Pasta taka zamknięta w szczelnym naczyniu trudniej się utlenia.

Miedź krystaliczną można otrzymać przez wstawienie blachy cynkowej do roztworu 20—40 g siarczanu miedziowego rozpuszczonego w 200 ml stężonego kwasu siarkowego i 400 ml wody. Miedź tę następnie oddzielamy od cynku, przemywamy wodą, 5%-owym kwasem solnym lub siarkowym, ponownie wodą i suszymy.

Stop Devarda

W tyglu szamotowym mieszamy 100 g wiórów miedzianych, 90 g kaszki glinowej i 10 g drobno granulowanego cynku. Tygiel zamykamy przykrywką,

oklejamy pokrywkę gliną i prażymy do stopienia mieszaniny, po czym ogrzewamy w piecu tyglowym przez godzinę. Płynny stop wlewamy do wody, aby otrzymać go w postaci zgranulowanej. Po wysuszeniu granulki łatwo dają się sproszkować w moździerzu stalowym lub żeliwnym.

Stop Arndta

W zamkniętym przykrywką tyglu porcelanowym lub szamotowym stapiamy mieszaninę 60 g opiłków miedzianych i 40 g strużyn magnezowych. Otrzymany stop wlewamy do wody, aby zgranulować go, i po wysuszeniu proszkujemy w moździerzu stalowym.

475. Tlenek miedziawy *(Cuprum oxydulatum)* Cu_2O

$M = 143{,}14$

Własności. Jest to drobnokrystaliczny, czerwony proszek; gęstość 6,0. Topi się w temp. 1235°; w temp. 1800 oddaje tlen. Nie rozpuszcza się w wodzie i etanolu; słabo rozpuszcza się w kwasie azotowym; rozpuszcza się dobrze w amoniaku, roztworach soli amonowych i kwasie solnym.

Otrzymywanie (I)

$$2CuSO_4 + 6KOH + 2HONH_2 \cdot HCl \longrightarrow Cu_2O + 2K_2SO_4 + 2KCl + N_2 + 7H_2O$$

W zlewce chłodzonej lodem umieszczamy przesączoną mieszaninę roztworów 110 g siarczanu miedziowego (krystalicznego) w 1000 ml wody i 50 g chlorowodorku hydroksylaminy w 250 ml wody. Otrzymany roztwór mieszamy mechanicznie i powoli dodajemy w temp. około 0° zimny roztwór 100 g wodorotlenku potasowego w 1500 ml wody. Wytrąca się czerwonawożółty tlenek miedziawy. Po godzinie osad przemywamy czterokrotnie wodą zakwaszoną kwasem solnym i zwykłą wodą (przez dekantację), aż przesącz nie będzie już zawierał chlorków i siarczanów. Osad ten następnie odsączamy, przemywamy alkoholem i eterem, po czym suszymy w próżni nad kwasem siarkowym. Wydajność 28 g.

Otrzymywanie (II)

$$4CuSO_4 + 2H_2O + NH_2NH_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 4H_2SO_4 + N_2$$

Do przesączonego roztworu 100 g siarczanu miedziowego w 1000 ml wody dodajemy około 50 g hydratu hydrazyny. Roztwór gotujemy tak długo, aż się zupełnie wytrąci czerwony tlenek miedziawy, który przemywamy przez dekantację wrzącą wodą, wodą zakwaszoną kwasem solnym, wodą, alkoholem i eterem oraz suszymy.

Otrzymywanie (III)

$$2CuSO_4 + 5NaOH + HOCH_2(CHOH)_4COH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cu_2O + 2Na_2SO_4 + HOCH_2(CHOH)_4CO_2Na + 3H_2O$$

Do przesączonego roztworu 50 g glikozy (75 g miodu) w 1500 ml wody dodajemy roztwór 100—150 g winianu sodowo-potasowego w 1000 g 30%-owego wodorotlenku sodowego. Do otrzymanego roztworu dodajemy roztwór 50 g krystalicznego siarczanu miedziowego w 1500 ml wody i ogrzewamy na łaźni wodnej do wytrącenia się całej ilości tlenku miedziawego. Czerwony osad przemywamy dokładnie wodą przez dekantację, sączymy, przemywamy alkoholem i eterem i w końcu suszymy.

Otrzymywanie (IV)

$$Cu_2Cl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Cu_2O + 2NaCl + CO_2$$

W tyglu porcelanowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 45 g bezwodnego węglanu sodowego i 75 g chlorku miedziawego. Zamykamy tygiel pokrywką i prażymy mieszaninę do stopienia. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w gorącej wodzie i przemywamy gorącą wodą powstały osad tlenku miedziawego. Osad ten przemywamy następnie alkoholem i suszymy.

Analiza. 0,2 g tlenku miedziawego dodajemy do 100 ml roztworu siarczanu żelazowo-amonowego (50 g siarczanu żelazowo-amonowego rozpuszczamy w 200 ml destylowanej wody, sączymy i dodajemy 200 ml stężonego kwasu siarkowego z 400 ml wody i dopełniamy do 1000 ml wodą). Po rozpuszczeniu osadu roztwór miareczkujemy 0,1n $KMnO_4$. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 7,157 mg Cu_2O.

476. Tlenek miedziowy *(Cuprum oxydatum)* CuO

$M = 79{,}57$

Własności. Jest to czarny krystaliczny proszek o gęstości 6,4 (paramelakonit) lub 6,45 (tenoryt). Rozkłada się w temp. 1026°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasaeh, roztworze chlorku amonowego i cyjanku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$2Cu + O_2 \longrightarrow 2CuO$$

W rurze ze szkła trudno topliwego umieszczamy kawałki drutu miedzianego, ogrzewamy go w piecu rurowym do ciemnej czerwoności i przepuszczamy przez rurę strumień suchego czystego tlenu. Miedź przechodzi w czarny tlenek miedziowy. Obfity wypływ niezwiązanego tlenu wskazuje na koniec reakcji (z rury wypływa wtedy taka sama ilość tlenu, mierzona ilością baniek w płucz-

kach, jaka była do niej doprowadzona). Po zupełnym utlenieniu drut łatwo łamie się i we wnętrzu nie znajdujemy metalicznej miedzi. Tlenek miedziowy pod postacią drutu używany jest w organicznej analizie ilościowej. Daje się on łatwo sproszkować w moździerzu porcelanowym.

Otrzymywanie(II)

$$2Cu(NO_3)_2 \longrightarrow 2CuO + 2N_2O_4 + O_2$$

100 g wiórów miedzianych rozpuszczamy na gorąco w 900 g 25%-owego kwasu azotowego. Po rozpuszczeniu dodajemy 900 ml wody, sączymy i odparowujemy przesącz do sucha oraz pozostałość ogrzewamy i prażymy w tyglu szamotowym (porcelanowym lub miedzianym), aż przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu, a pozostałość stanie się czarna i sucha. Po ochłodzeniu pozostałość bądź rozbijamy na małe granulki, używane w organicznej analizie ilościowej, bądź proszkujemy ją. Granulki i proszek przemywamy wodą i suszymy w temp. 100°. Wydajność 110—116 g.

Zamiast azotanu miedziowego do otrzymywania tlenku miedziowego można użyć węglanu lub wodorotlenku miedziowego. Sole te prażymy, podobnie jak azotan miedziowy, w tyglu.

Otrzymywanie (III)

$$CuSO_4 + 2KOH \longrightarrow CuO + K_2SO_4 + H_2O$$

Gorący, przesączony roztwór 500 g krystalicznego siarczanu miedziowego wlewamy, mieszając, do gorącego roztworu 300 g wodorotlenku potasowego w 2000 ml wody. Powstaje czarny osad. Otrzymany roztwór zagotowujemy, a wytrącony osad przemywamy gorącą wodą przez dekantację aż do usunięcia siarczanów. Osad odsączamy i suszymy. Zawiera on wodę i w tej postaci jest używany do wyrobu katalizatorów miedziowych. Po wyprażeniu w tyglu do ciemnej czerwoności traci wodę i przechodzi w bezwodny tlenek miedziowy. Wydajność 135—145 g.

Analiza. Tlenek miedziowy nie powinien zawierać więcej jak: 0,02% części rozpuszczalnych w wodzie (pod postacią drutu lub pod postacią proszku 0,015%); wyciąg ten nie powinien mieć odczynu alkalicznego na fenoloftaleinę (KOH). Po rozpuszczeniu w kwasie azotowym powinien dawać tylko opalescencje z $AgNO_3$. Powinien zawierać najwyżej 0,03% siarczanów, 0,3 mg% części niestrącalnych przez siarkowodór i nie powinien zawierać azotu węgla.

477. Wodorotlenek miedziowy *(Cuprum hydroxydatum)* $Cu(OH)_2$

$M = 97{,}59$

Własności. Jest to niebieski żel lub bezpostaciowy proszek o gęstości 3,368. Przy silniejszym ogrzewaniu rozkłada się z wydzieleniem wody. Nie

rozpuszcza się w zimnej wodzie; w wodzie gorącej rozkłada się z wydzieleniem tlenku; rozpuszcza się w kwasach, amoniaku i roztworze cyjanku potasowego.

Otrzymywanie

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Przesączony roztwór 12,5 g siarczanu miedziowego w 500 ml wody wlewamy, mieszając, do roztworu 7,5 g wodorotlenku sodowego w 250 ml wody. Powstaje jasnoniebieski osad. Roztwór z osadem mieszamy i ogrzewamy do temp. 50°, aby osad stał się bardziej zbity. Osad przemywamy dobrze wodą przez dekantację, sączymy, wyciskamy i suszymy w temp. 30—40°.

Krystaliczny wodorotlenek miedziowy otrzymujemy przez wkraplanie amoniaku do wrzącego 5%-owego wodnego roztworu siarczanu miedziowego tak, aż osad, początkowo zielony, przyjmie barwę niebieską. Osad zasadowy siarczanu miedziowego przemywamy wodą i zawieszamy w nadmiarze 10%-owego wodorotlenku sodowego, po czym mieszamy podgrzewając do temp. 30—40°, aż przejdzie w krystaliczny wodorotlenek miedziowy (próbka przemytego osadu rozpuszczona w rozcieńczonym kwasie azotowym nie daje osadu z chlorkiem barowym).

Płyn Schweizera

Jest to niebieska ciecz zawierająca $CuO + 4NH_4OH$. 20 g siarczanu miedziowego rozpuszczamy w 1000 ml wody, sączymy i do przesączu dodajemy 50 kropel nasyconego wodnego roztworu chlorku amonowego. Strącamy wodorotlenek miedziowy roztworem 10%-owego wodorotlenku potasowego w 1000 ml wody (roztwór ten nie powinien zawierać węglanów, które strącamy wodorotlenkiem barowym i sączymy). Wodorotlenek miedziowy przemywamy wodą, odsączamy, wyciskamy i rozpuszczamy w możliwie małej ilości stężonego amoniaku (0,9), i następnie sączymy.

Płyn ten można również otrzymać przez przepuszczenie szybkiego prądu powietrza przez zawiesinę opiłków miedziowych w stężonym amoniaku. Otrzymany płyn sączymy.

Płyn Fehlinga

Bezpośrednio przed użyciem mieszamy równe objętości dwóch roztworów: Fehling I i Fehling II.

Fehling I. Sączymy roztwór 69,278 g krystalicznego siarczanu miedziowego w 1000 ml wody.

Fehling II. Sączymy roztwór 173 g czystego winianu sodowo-potasowego w 400 ml wody zmieszany z roztworem 51,6 wodorotlenku sodowego w 100 ml wody.

478. Chlorek miedziawy *(Cuprum monochloratum)* Cu_2Cl_2

$M = 198{,}05$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 3,53. Topi się w temp. 422°. Wrze w temp. 1366°. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,0062%); rozpuszcza się w kwasie solnym i amoniaku.

Otrzymywanie (I)

$$2CuSO_4 + 2NaCl + NaHSO_3 + 3NaOH \longrightarrow Cu_2Cl_2 + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Mieszamy przesączony roztwór 125 g krystalicznego siarczanu miedziowego i 32,5 g chlorku sodowego w 400 ml wody, podgrzewamy go do wrzenia i powoli wlewamy do niego, w ciągu kilku minut, roztwór 26,5 g $NaHSO_4$ (crist.) i 17,5 g NaOH w 200 ml wody. Otrzymany roztwór odbarwia się i tworzy się biały osad. Osad z roztworem ochładzamy w lodzie, a osad przemywamy dwukrotnie wodą przez dekantację oraz wodą zawierającą rozpuszczony dwutlenek siarki, aby zapobiec utlenianiu chlorku miedziawego. Osad następnie przemywamy kilkakrotnie 5%-owym kwasem siarkowym, sączymy, przemywamy kilkakrotnie małymi porcjami lodowatego kwasu octowego i w końcu suszymy w temp. 100—120°. Wydajność prawie ilościowa.

Chlorek miedziawy można również przemywać etanolem i suszyć w temp. 100°.

Otrzymywanie (II)

$$CuSO_4 + 2NH_4Cl + Cu \longrightarrow Cu_2Cl_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Rozpuszczamy na gorąco 100 g krystalicznego siarczanu miedziowego i 200 g chlorku amonowego w 1000 ml wody i sączymy. Przesącz gotujemy ze 100 g opiłków lub proszku miedziowego, aż stanie się on bezbarwny, po czym szybko go sączymy do 1500 ml wygotowanej wody (bez tlenu) z 20 g kwasu octowego. Naczynie z przesączem zamykamy korkiem i ochładzamy w lodzie. Powstaje krystaliczny, biały osad chlorku miedziawego, który przemywamy przez dekantację wodą z dwutlenkiem siarki, odsączamy, przemywamy gotowaną wodą, alkoholem i eterem i w końcu suszymy w próżni nad kwasem siarkowym. Wydajność 74—76 g. Związek ten przechowujemy w szczelnym naczyniu, możliwie bez dostępu powietrza.

Roztwory Winklera

(I) 86 g sproszkowanego tlenku miedziowego, 17 g proszku miedzi i 1086 g kwasu solnego ($d = 1{,}124$) ogrzewamy tak długo, aż osad nie rozpuści się; powstanie bezbarwny roztwór, który sączymy. Ponieważ pochłania on tlen z powietrza i błękitnieje, należy przechowywać go w szczelnie zamkniętej butelce, dodając parę kawałków gęstej, cienkiej siatki miedzianej.

(II) 200 g chlorku miedziawego i 250 g chlorku amonowego rozpuszczamy na gorąco w 750 ml wody. Roztwór sączymy i przechowujemy w szczelnie zamkniętym naczyniu.

479. Chlorek miedziowy *(Cuprum bichloratum)* $CuCl_2$

$M = 134{,}48$

Własności. Jest to brunatnożółty proszek o gęstości 3,054. Topi się w temp. 498°. Rozkłada się do Cu_2Cl_2 w temp. 993°. Rozpuszcza się w etanolu (w temp. 15° — 53%), metanolu (w temp. 15° — 68%) i wodzie (w 100 ml w temp. 0° rozpuszcza się 70,6 g, w 100° — 107,9 g). Z wodą tworzy krystaliczną, zieloną sól dwuwodną $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ o $M = 170{,}52$, higroskopijną ($d = 2{,}39$), która w temp. 110° traci wodę; rozpuszcza się ona w etanolu, eterze i roztworach chlorku amonowego.

Zawartość $CuCl_2$ w nasyconych roztworach wodnych
[w gramach na 100 g roztworu]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
$CuCl_2$	41,4	42,45	43,5	44,55	45,6	46,65	47,7	49,8	51,9

Gęstość wodnych roztworów $CuCl_2$ w temp. 17,5°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,0091	10,09	11	1,1049	121,5	21	1,2362	259,6	31	1,3784	427,3
2	1,0182	20,36	12	1,1178	134,1	22	1,2501	275,0	32	1,3950	446,4
3	1,0273	30,82	13	1,1307	147,0	23	1,2640	290,7	33	1,4116	465,8
4	1,0364	41,46	14	1,1436	160,1	24	1,2779	306,7	34	1,4287	485,8
5	1,0455	52,28	15	1,1565	173,5	25	1,2918	323,0	35	1,4447	505,6
6	1,0548	63,29	16	1,1696	187,1	26	1,3058	339,5	36	1,4615	526,1
7	1,0641	74,49	17	1,1827	201,1	27	1,3198	356,3	37	1,4782	546,9
8	1,0734	85,87	18	1,1958	215,2	28	1,3338	373,4	38	1,4949	568,1
9	1,0827	97,44	19	1,2089	229,7	29	1,3478	390,9	39	1,5116	589,5
10	1,0920	109,20	20	1,2223	244,5	30	1,3618	408,5	40	1,5284	611,4

Otrzymywanie (I)

$$CuO + 2HCl \longrightarrow CuCl_2 + H_2O$$

100 g sproszkowanego tlenku miedziowego (140 g zasadowego węglanu miedziowego) rozpuszczamy w 360—400 g 25%-owego kwasu solnego. Po rozpuszczeniu dodajemy 160 ml wody, sączymy i zagęszczamy do krystali-

zacji. Odstawiamy roztwór na noc do lodówki, odsączamy wydzielone kryształy i suszymy je na porowatym talerzu w eksykatorze.

Czystą sól otrzymujemy przez krystalizację z etanolu zakwaszonego paroma kroplami kwasu solnego. Sól bezwodną otrzymujemy z kryształów otrzymanej soli dwuwodnej przez ogrzewanie tej ostatniej w rurze (w temp. 140—150°) w strumieniu suchego chlorowodoru do stałej wagi. Sól suszymy w eksykatorze próżniowym nad kwasem siarkowym i wodorotlenkiem potasowym.

Otrzymywanie (II)

$$Cu + Cl_2 \longrightarrow CuCl_2$$

50—60 g opiłków miedziowych rozpuszczamy na gorąco w mieszaninie 500 g 25%-owego kwasu solnego i 270 g 25%-owego kwasu azotowego. Roztwór sączymy przez lejek z płytą ze szkła porowatego i zagęszczamy do krystalizacji.

Analiza. Chlor w chlorku miedziowym oznaczamy argentometrycznie, miedź zaś — jodometrycznie. Chlorek miedziowy powinien rozpuszczać się bez osadu w podwójnej ilości 45% etanolu. Nie powinien on zawierać więcej jak: 10 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% SO_4, 4 mg% ogólnego azotu, 0,1% części niestrącalnych przez siarkowodór, 0,4 mg% Fe i 0,2 mg% As.

480. Bromek miedziawy *(Cuprum monobromatum)* Cu_2Br_2

$M = 286{,}97$

Własności. Tworzy bezbarwne, drobne kryształy; gęstość 4,72. Topi się w temp. 504°. Wrze w temp. 1345°; prawie nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, w gorącej wodzie rozkłada się; nie rozpuszcza się w acetonie; rozpuszcza się w kwasach: solnym, bromowodorowym, azotowym i amoniaku.

Otrzymywanie

$$2CuSO_4 + 2NaBr + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow Cu_2Br_2 + 2NaHSO_4 + Na_2SO_4$$

Rozpuszczamy w 500 ml gorącej wody 150 g krystalicznego siarczanu miedziowego i 87,5 g $NaBr \cdot 2H_2O$. Do gorącego, mieszanego roztworu dodajemy w ciągu 5—10 minut 38 g sproszkowanego siarczynu sodowego, aż roztwór odbarwi się zupełnie. Roztwór chłodzimy lodem i odsączamy wydzielony biały osad bromku miedziawego, który przemywamy wodą zawierającą dwutlenek siarki, wyciskamy i suszymy w temp. 100—120°. Wydajność około 80 g.

Roztwór bromku miedziawego

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewamy przez 3—4 godzin 63 g krystalicznego siarczanu miedziowego, 20 g opiłków miedzianych, 154 g $NaBr \cdot 2H_2O$, 30 g stężonego kwasu siarkowego i 1000 ml wody. Gdy roztwór

odbarwi się, dodajemy kilka gramów siarczynu sodowego i sączymy go. Roztwór przechowujemy w szczelnym, zamkniętym naczyniu, ponieważ absorbuje on tlen z powietrza.

Analiza. Miedź w bromku i chlorku miedziawym oznaczamy manganometrycznie, podobnie jak w przypadku tlenku miedziawego.

Chlorek i bromek miedziawy nie powinny zawierać więcej jak: 0,02% części nierozpuszczalnych w wodzie królewskiej na gorąco oraz 0,3% ciał niestrącalnych przez siarkowodór; mogą one zawierać tylko ślady żelaza i arsenu.

481. Jodek miedziawy *(Cuprum monojodatum)* Cu_2J_2

$M = 380{,}98$

Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek; gęstość 5,63. Topi się w temp. 605°. Wrze w temp. 1290°; prawie nie rozpuszcza się w wodzie (0,0008%); nie rozpuszcza się w etanolu i kwasach; rozpuszcza się w amoniaku oraz roztworach cyjanku potasowego i jodku potasowego.

Otrzymywanie

$$2CuSO_4 + 2KJ + 2FeSO_4 \longrightarrow Cu_2J_2 + K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$$

Rozpuszczamy 200 g krystalicznego siarczanu miedziowego i 200 g krystalicznego siarczanu żelazawego w 5000 ml wody, sączymy i dodajemy mieszając, przesączony roztwór 140 g jodku potasowego w 1500 ml wody. Opada biały osad jodku miedziawego, który odsączamy po 6 godz i przemywamy wodą (nasyconą dwutlenkiem siarki) oraz alkoholem i suszymy w temp. 100°. Wydajność 150 g.

Zamiast siarczanu żelazawego do redukcji roztworów siarczanu miedziowego można użyć dwutlenku siarki; po zmieszaniu roztworów $CuSO_4$ i KJ nasycamy roztwór dwutlenkiem siarki aż do odbarwienia się i odsączamy wydzielony osad.

482. Siarczan miedziowy *(Cuprum sulfuricum)* $CuSO_4$

$M = 159{,}63$

Własności. Tworzy białe kryształy; gęstość 3,606. Topi się w temp. 200°. Rozkłada się w temp. 650° z wydzieleniem tlenku miedziowego. Nie rozpuszcza się w etanolu, rozpuszcza się w metanolu (w temp 18° — 1,04%). Z wodą tworzy sól pięciowodną $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ o $M = 249{,}71$; sól ta tworzy niebieskie kryształy o gęstości 2,286, w temp. 110° traci ona cztery cząsteczki wody, a w temp.

150° traci piątą cząsteczkę; nie rozpuszcza się w etanolu, rozpuszcza się natomiast w metanolu (w temp. 18° — 15,6%).

Rozpuszczalność $CuSO_4$ w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
$CuSO_4$	14,3	17,4	20,7	25	28,5	33,3	40	55	75,4

Gęstość wodnych roztworów $CuSO_4$ w temp. 20°/4°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,009	10,09	10	1,107	110,7
2	1,019	20,38	12	1,131	135,7
4	1,040	41,60	14	1,154	161,6
6	1,062	63,72	16	1,180	188,8
8	1,084	86,72	18	1,206	217,1

Otrzymywanie

$$3Cu + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightarrow 3CuSO_4 + 4H_2O + 2NO$$

150 g wiórów miedzianych, oczyszczonych amoniakiem i wodą, rozpuszczamy na gorąco w 250 g stężonego kwasu siarkowego i 375 g 25%-owego kwasu azotowego. Otrzymany roztwór sączymy przez lejek z płytą ze szkła porowatego, odparowujemy do sucha, pozostałość zaś rozpuszczamy w równej ilości gorącej wody i wstawiamy do lodówki na dobę do krystalizacji. Kryształy odsączamy, przemywamy nieco zimną wodą i suszymy w temp. 60°. Wydajność 500—560 g.

Jeśli miedź zawiera żelazo, można je usunąć gotując roztwór siarczanu miedziowego ze sproszkowanym czystym tlenkiem miedziowym, aż przesącz nie zawiera żelaza.

Bezwodny siarczan miedziowy otrzymujemy przez suszenie sproszkowanego, krystalicznego siarczanu miedziowego w temp. 400° do całkowitego zbielenia.

Siarczan miedziowy pod postacią mączki krystalicznej otrzymujemy przez wlewanie nasyconego wodnego roztworu tej soli do 3—4 objętości mieszanego alkoholu. Wytrącone kryształy odsączamy i suszymy w temp. 20—30°.

Analiza. 0,5 g siarczanu miedziowego rozpuszczamy w 10 ml wody w kolbie ze szklanym korkiem, dodajemy 2 g jodku potasowego i 5 ml 20%-owego kwasu siarkowego, po czym dopełniamy do 100 ml wodą i miareczkujemy wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 24,971 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Siarczan miedziowy może zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,5 mg% Cl, 4 mg% ogólnego azotu, 2 mg% Ni, 5 mg% Fe oraz 0,1% części niestrącalnych przez siarkowodór.

483. Azotan miedziowy *(Cuprum nitricum)* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

$M = 241{,}63$

Własności. Tworzy niebieskie, higroskopijne kryształy; gęstość 2,047. Topi się w temp. 114,5°. Rozkłada się w temp. 170°. Rozpuszcza się w alkoholu (w 100 ml alkoholu w temp. 13° rozpuszcza się 100 g azotanu). W niskich temperaturach sól ta krystalizuje z wody jako sól sześciowodna $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ o gęstości 2,074; w temp. 26,4° traci ona trzy cząsteczki wody.

Zawartość azotanu miedziowego w nasyconych roztworach wodnych
[w gramach na 100 g roztworu]

Temperatura	0°	10°	20°	40°	60°	80°
$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	45	48,79	55,58			
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$				61,51	64,17	67,51

Gęstość wodnych roztworów $Cu(NO_3)_2$ w temp. 20°/4°

%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l	%	Gęstość	g w 1 l
1	1,007	10,07	8	1,069	85,52	16	1,147	183,5
2	1,015	20,30	10	1,088	108,8	18	1,168	210,2
4	1,032	41,28	12	1,107	132,8	20	1,189	237,8
6	1,050	63,00	14	1,126	157,6	25	1,248	312,0

Otrzymywanie

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

40 g stróżyn lub opiłków miedzianych, przemytych benzyną i amoniakiem, rozpuszczamy na gorąco w 500 g 25%-owego kwasu azotowego. Roztwór sączymy i odparowujemy do sucha, aby usunąć z niego nadmiar kwasu azotowego. Pozostałość rozpuszczamy w możliwie niewielkiej ilości wody i, jeśli zawiera żelazo, gotujemy przez godzinę z kilkoma gramami sproszkowanego tlenku miedziowego, po czym sączymy, zagęszczamy do krystalizacji i odstawiamy do lodówki. Po krystalizacji odsączamy wydzielone kryształy, wyciskamy je na bibule i suszymy w eksykatorze na porowatym talerzu. Sól tę można oczyścić przez ponowną krystalizację.

Bezwzględnie czysty azotan miedziowy otrzymujemy przez rozpuszczenie czystego węglanu, lub tlenku miedziowego, w kwasie azotowym.

484. Arsenin miedziowy *(Cuprum arsenicosum)* $CuHAsO_3$

[Zieleń Scheelego]

$M = 187{,}51$

Własności. Jest to zielony proszek rozkładający się przy silniejszym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasach, wodorotlenkach potasowców i amoniaku.

Otrzymywanie

$$2CuSO_4 + 4KOH + As_2O_3 \longrightarrow 2CuHAsO_3 + 2K_2SO_4 + H_2O$$

Rozpuszczamy na gorąco 110 g trójtlenku arsenu w 200 g wodorotlenku potasowego i 1600 ml wody, sączymy i wlewamy, mieszając, do roztworu 320 g bezwodnego siarczanu miedziowego w 4800 ml gorącej wody. Powstaje zielony osad, który przemywamy dokładnie przez dekantację i suszymy w temp. 150°. Wydajność 220 g.

485. Arsenin i octan miedziowy *(Cuprum arsenicoso-aceticum)*

$$Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$$

[Zieleń szwajnfurcka]

$M = 1013{,}79$

Otrzymywanie (I)

$$2CuO \cdot Cu(O_2CCH_3)_2 + 3As_2O_3 + H_2O \rightarrow Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2 + 2CH_3CO_2H$$

40 g zasadowego octanu miedziowego rozpuszczamy na gorąco w możliwie małej ilości 5%-owego kwasu octowego, sączymy na gorąco i mieszamy z gorącym, przesączonym roztworem 30 g trójtlenku arsenu w 5%-owym kwasie octowym. Otrzymany roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy, ponownie sączymy i zagęszczamy, aż do wytrącenia szmaragdowych kryształów, które odsączamy, przemywamy nieco zimną wodą i suszymy na powietrzu.

Otrzymywanie (II)

$$4Cu(O_2CCH_3)_2 + 6NaAsO_2 \longrightarrow Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2 + 6CH_3CO_2Na$$

Rozpuszczamy 80 g octanu miedziowego (lub odpowiednie ilości świeżo strąconego wodorotlenku miedziowego i kwasu octowego) w 1200 ml wody dodając nieco kwasu octowego, aby nie tworzył się osad. Roztwór sączymy. Osobno przygotowujemy roztwór 59 g trójtlenku arsenu w 36 g wodorotlenku sodowego i 1000 ml wody. Roztwór ten neutralizujemy kwasem octowym aż do zaniku odczynu alkalicznego na fenoloftaleinę, po czym sączymy. Oba gorące roztwory zlewamy ze sobą mieszając intensywnie i odstawiamy na kilka dni. Odsączamy wydzielony zielony, krystaliczny osad i przemywamy go zimną wodą. Przesącze zagęszczamy do nowej krystalizacji.

Otrzymywanie (III)

$$4CuO + 3As_2O_3 + 2CH_3CO_2H \longrightarrow 3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(O_2CCH_3)_2 + H_2O$$

Rozpuszczamy na gorąco 32 g sproszkowanego tlenku miedziowego w około 200 g 8%-owego kwasu octowego. Roztwór ten sączymy i dodajemy do niego 59 g trójtlenku arsenu, po czym gotujemy pod chłodnicą zwrotną przez dwie godziny. Roztwór odstawiamy następnie do lodówki do krystalizacji i po 30 minutach sączymy. Osad przemywamy wodą i suszymy wydzielone kryształy.

Otrzymana zieleń szwajnfurcka jest szmaragdowym, krystalicznym proszkiem, nierozpuszczalnym w wodzie, rozpuszczalnym w kwasach, roztworach wodorotlenku potasowego i amoniaku. Ogrzana rozkłada się. Ciemnieje przy długim gotowaniu z wodą.

486. Zasadowy węglan miedziowy *(Cuprum subcarbonicum)*

$$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$$

$M = 344{,}73$

Azuryt. Niebieski, krystaliczny proszek o gęstości 3,88. Rozkłada się w temp. 220°. Nie rozpuszcza się w wodzie zimnej. Rozkłada się w wodzie gorącej. Rozpuszcza się w amoniaku i w gorącym roztworze dwuwęglanu sodowego.

Malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ o $M = 221{,}16$ tworzy zielone kryształy o gęstości 4,0. Posiada podobne własności chemiczne jak azuryt. Rozpuszcza się w kwasach, amoniaku, roztworze cyjanku potasowego i nieco w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla.

Otrzymywanie

$$3CuSO_4 + 3Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 3Na_2SO_4 + CO_2$$

Przesączony roztwór 100 g krystalicznego siarczanu miedziowego w 1000 ml wody ogrzewamy do temp. 50—60°, po czym mieszamy i wlewamy do niego przesączony, ciepły (50—60°) roztwór 120 g krystalicznego węglanu sodowego w 1000 ml wody. Otrzymany roztwór powinien mieć odczyn alkaliczny. Gdyby go nie miał, należy dodać więcej węglanu sodowego. Roztwór ogrzewamy następnie w temp. 50—60° i mieszamy mechanicznie, aż osad stanie się ziarnisty. Osad odsączamy i przemywamy ciepłą wodą, aż przesącze nie zawierają siarczanów, po czym suszymy w temp. 50°. Wydajność około 50 g.

Amoniakalny roztwór węglanu miedziowego

Jest to błękitny roztwór zawierający $CuCO_3 \cdot 2NH_3$. Rozpuszczamy 60 g zasadowego węglanu miedziowego w mieszaninie 500 ml nasyconego wodnego roztworu węglanu amonowego i 100 ml stężonego amoniaku (d=0,9), po czym sączymy.

487. Cyjanek miedziawy *(Cuprum cyanatum)* $Cu_2(CN)_2$

$M = 179{,}16$

Własności. Tworzy biały, krystaliczny proszek; gęstość 2,92. Topi się w temp. 474,5°. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w kwasie solnym, amoniaku i roztworze cyjanku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$2CuSO_4 + 2KCN + NaHSO_3 + H_2O \longrightarrow Cu_2(CN)_2 + 2KHSO_4 + NaHSO_4$$

Rozpuszczamy 250 g sproszkowanego krystalicznego siarczanu miedziowego w 800 ml wody o temp. 40—50° i zakwaszamy słabo (na papierek Kongo) rozcieńczonym kwasem siarkowym, po czym sączymy. Do roztworu tego, ogrzewanego do temp. 60° i mieszanego mechanicznie, dodajemy w ciągu 1—2 minut przesączony i ogrzany (50—60°) roztwór 70 g $NaHSO_3$ w 200 ml wody, a następnie przesączony, podgrzany roztwór 70 g 96 — 99%-owego cyjanku potasowego w 200 ml wody. Otrzymany roztwór mieszamy w temp. 60° przez dziesięć minut i sączymy na gorąco. Osad przemywamy dokładnie gorącą wodą i alkoholem oraz suszymy półtorej doby w temp. 100—110°. Wydajność 84 g.

Otrzymywanie (II)

$$2CuSO_4 + 4NaCN \longrightarrow Cu_2(CN)_2 + 2Na_2SO_4 + (CN)_2$$

Roztwór 325 g krystalicznego, sproszkowanego siarczanu miedziowego w 1000 ml gorącej wody sączymy i umieszczamy w kolbie destylacyjnej ogrzewanej na łaźni wodnej o temp. 80°. Kolbę zamykamy korkiem z wkraplaczem i powoli, w ciągu 30 min, wkraplamy przesączony roztwór 178 g cyjanku sodowego (96—98%) w 325 g wody. Podczas wkraplania roztwór w kolbie mieszamy. Wydziela się trujący dwucyjan, który możemy absorbować w stężonym roztworze wodorotlenku sodowego. Po wkropleniu płyn gotujemy parę minut, aby usunąć z kolby dwucyjan i przemywamy osad cyjanku miedziawego gorącą wodą przez dekantację. Osad następnie odsączamy, przemywamy 750 ml gorącej wody, 250 ml etanolu i 150 ml eteru, po czym suszymy przez 36 godz. w temp. 105—110°. Wydajność 100—106 g.

488. Siarkocyjanek miedziawy *(Cuprum sulfocyanatum)* CuCNS

$M = 121{,}64$

Własności. Tworzy bezbarwny proszek o gęstości 2,846. Topi się w temp. 1084°, prawie nie rozpuszcza się w wodzie i etanolu; rozpuszcza się w mocnych kwasach i amoniaku.

Otrzymywanie

$$2CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O + 2KCNS \longrightarrow 2CuCNS + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

Do przesączonego roztworu 25 g krystalicznego siarczanu miedziowego w 120 ml wody wpuszczamy gazowy dwutlenek siarki, aż roztwór wyda silną woń tego gazu. Roztwór mieszamy i dodajemy do niego przesączony roztwór 10—11 g siarkocyjanku potasowego w 50 ml wody. Powstaje biały osad. Roztwór nasycamy dalej dwutlenkiem siarki przez pół godziny, aby osad przyjął czystą, białą barwę. Osad odsączamy i przemywamy dokładnie gorącą wodą, potem alkoholem i suszymy w temp. 100°.

489. Octan miedziowy *(Cuprum aceticum)* $Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$

$M = 199{,}63$

Własności. Tworzy ciemnozielone kryształy; gęstość 1,882. Topi się w temp. 115°. Rozkłada się w temp. 240°. Rozpuszcza się w eterze, etanolu (w temp. 20° — 7,14%) i w wodzie (w 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 7,2 g tej soli, w 100° — 20 g).

Otrzymywanie (I)

$$Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 + 4CH_3CO_2H \longrightarrow 3Cu(O_2CCH_3)_2 + 4H_2O$$

120 g zasadowego octanu miedziowego (grynszpanu, *Aerugo*) rozcieramy w 600 ml wody i 120 g 30%-owego kwasu octowego, ogrzewamy do wrzenia i dodajemy kwasu octowego, aż się osad rozpuści. Roztwór sączymy na gorąco i odstawiamy przesącz na noc do lodówki do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy na talerzu porowatym. Wydajność 160 g. Po zagęszczeniu przesączów zakwaszonych kwasem octowym otrzymujemy następne porcje tej soli.

Otrzymywanie (II)

$$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 6CH_3CO_2H \longrightarrow 3Cu(O_2CCH_3)_2 + 2CO_2 + 4H_2O$$

Rozpuszczamy na gorąco 40 g zasadowego węglanu miedziowego w 80 g 30%-owego kwasu octowego i w 160 ml wody. Roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy do krystalizacji, zakwaszając kwasem octowym, ochładzamy, sączymy i suszymy wydzielone kryształy.

Analiza. Wodny roztwór octanu miedziowego nie powinien mętnieć od stężonego roztworu węglanu amonowego (Fe, Al, Ca). Przesącz po gotowaniu octanu miedziowego z nadmiarem wodorotlenku sodowego nie powinien zmieniać się od siarkowodoru (Zn, Pb). Popiół po wyprażeniu tej soli nie powinien być alkaliczny (Ca, Mg, K, Na).

490. Zasadowy octan miedziowy *(Cuprum subaceticum)*

$$Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$$

[Grynszpan *Aerugo*]

$M = 369{,}28$

Własności. Tworzy zielononiebieski proszek. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie i etanolu; rozpuszcza się w kwasach i amoniaku.

Otrzymywanie

$$3Cu(OH)_2 + 4CH_3CO_2H \longrightarrow 2Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot Cu(OH)_2 + 4H_2O$$

Wytrącamy wodorotlenek miedziowy z 75 g krystalicznego siarczanu miedziowego 30 g wodorotlenku sodowego. Wymywamy osad dokładnie przez dekantację i jeszcze wilgotny dodajemy powoli, mieszając, do ciepłego roztworu 80 g 30%-owego kwasu octowego i 100 ml wody. Po dokładnym wymieszaniu płyn odparowujemy do sucha, proszkujemy i suszymy.

Analiza. Zasadowy octan miedziowy powinien się prawie zupełnie rozpuszczać w rozcieńczonym kwasie octowym, bez wydzielania dwutlenku węgla. Pozostałość nierozpuszczalna może najwyżej wynosić 5%. Roztwór nie powinien dawać osadu z amoniakiem (Fe, Al) i zawierać arsenu.

491. Chromin miedziowy *(Cuprum chromosum)* $CuCr_2O_4$

$M = 231{,}59$

Własności. Jest to czarny proszek, nierozpuszczalny w wodzie i etanolu.

Otrzymywanie

$$4CuCrO_4 \longrightarrow 2CuCr_2O_4 + 2CuO + 3O_2$$

Rozpuszczamy w 800 ml wody 26 g azotanu barowego i 218 g krystalicznego azotanu miedziowego (trójwodnego) podgrzewając do temp. 70°. Przesączony, ciepły roztwór tych soli wlewamy cienkim strumieniem do silnie mieszanego roztworu 126 g chromianu amonowego w 600 ml wody z dodatkiem 150 ml amoniaku ($d = 0{,}9$). Po dodaniu cieczy roztwór mieszamy kilka minut, odsączamy powstały brunatny osad i suszymy go w temp. 110°.

Osad umieszczamy w dużym tyglu tak, aby zajmował $^1/_3$ jego objętości, nakrywamy tygiel i ogrzewamy przez godzinę w temp. 350—450° w piecu muflowym. Z osadu wydzielają się gazy i tworzy się czarny proszek (160 g). Proszek rozdrabniamy w moździerzu porcelanowym oraz dodajemy porcjami do szybko mieszanego 10%-owego kwasu octowego (1200 ml). Po dodaniu proszku roztwór mieszamy przez 15 minut i sączymy. Zabieg przemywania osadu 1200 ml 10%-owego kwasu octowego powtarzamy jeszcze raz, a następ-

nie osad przemywamy przez dekantację cztery razy (po 1200 ml) wodą destylowaną i suszymy w temp. 110°. Otrzymujemy 140 g ciemnego proszku. Służyć on może jako katalizator do redukcji wodorem pod wysokim ciśnieniem w wysokich temperaturach.

492. Srebro *(Argentum)* Ag

$A = 107{,}88$

Własności. Tworzy srebrzystobiały, krystaliczny metal; gęstość 10,5. Topi się w temp. 960,5°. Wrze w temp. 1950°. Nie rozpuszcza się w wodzie i alkoholu; rozpuszcza się w kwasie azotowym, roztworze cyjanku potasowego i gorącym kwasie siarkowym.

Otrzymywanie (I)

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 + O_2$$

W tyglu porcelanowym umieszczamy sproszkowaną mieszaninę 50 g chlorku srebrowego, 100—150 g bezwodnego węglanu sodowego i 10 g azotanu sodowego, po czym topimy ją. Mieszanina pieni się z powodu wydzielanych gazów.

Stop po ochłodzeniu wylewamy do wody. Zbieramy granulki srebra, wygotowujemy je z 5%-owym kwasem siarkowym i suszymy.

Otrzymywanie (II)

$$2AgCl + Zn \longrightarrow 2Ag + ZnCl_2$$

Laboratoryjne odpadki srebra (AgCl, AgBr, AgJ) gotujemy pół godziny z kwasem solnym, sączymy, przemywamy dokładnie wodą i mieszamy z 3—5%-owym kwasem solnym na gęstą papkę. W papkę wkładamy czystą blachę z czystego cynku lub blachę aluminiową i zostawiamy na parę godzin, aż ściemnieje i próbka osadu wymytego wodą będzie się rozpuszczać w kwasie azotowym bez pozostałości. Otrzymane srebro molekularne wymywamy dokładnie wodą (po usunięciu blachy), sączymy, gotujemy z 5%-owym kwasem siarkowym, aby usunąć ślady cynku i suszymy w temp. 100°. Szary proszek srebra możemy stopić w tyglu porcelanowym lub kwarcowym.

Redukcje chlorku srebra do srebra metalicznego możemy przeprowadzić innymi metodami. Srebro możemy zredukować elektrolitycznie, umieszczając w zawiesinie chlorku srebra blachę platynową połączoną z biegunem ujemnym źródła prądu elektrycznego. Biegun dodatni — pręt grafitowy — znajduje się wewnątrz przepony z porowatej porcelany, wypełnionej 5%-owym kwasem solnym, wstawionej do zawiesiny chlorku srebrowego.

Chlorek srebrowy zawieszamy w nadmiarze $10^0/_0$-owego roztworu wodorotlenku sodowego, podgrzewamy do temp. 60—80°, mieszamy i dodajemy $40^0/_0$-owego roztworu aldehydu mrówkowego w takiej ilości, aż próbka przemytego osadu będzie rozpuszczać się w kwasie azotowym bez osadu. Zamiast aldehydu mrówkowego można użyć $20^0/_0$-owego wodnego roztworu glikozy. Otrzymane srebro molekularne wymywamy dokładnie gorącą wodą i suszymy. Osad możemy wygotować w $5^0/_0$-owym kwasie siarkowym, rozetrzeć z amoniakiem i wymyć wodą.

Otrzymywanie (III)

$$2AgNO_3 + 2HCOONH_4 \longrightarrow 2Ag + CO_2 + 2NH_4NO_3 + HCOOH$$

Handlowe srebro rozpuszczamy w $25^0/_0$-owym kwasie azotowym. Roztwór odsączamy od osadu i z przesączu wytrącamy srebro nadmiarem kwasu solnego (jako chlorek). Osad ten odsączamy, przemywamy wodą i gotujemy z wodą królewską, aby usunąć zanieczyszczenia. Osad odsączamy i dokładnie przemywamy wodą. Osad czystego chlorku srebrowego mieszamy ze stężonym kwasem solnym na papkę, do której wstawiamy blachę z czystego cynku. Po kilku godzinach wytwarza się czyste srebro z chlorku srebrowego. Osad srebra odsączamy, przemywamy wodą, wygotowujemy w $5—10^0/_0$-owym kwasie siarkowym oraz przemywamy wodą, amoniakiem i wodą. Osad czystego srebra suszymy, ważymy i rozpuszczamy w kwasie azotowym. Roztwór ten sączymy i neutralizujemy amoniakiem, podgrzewamy do wrzenia i wkraplamy do wrzącego płynu zneutralizowany amoniakiem kwas mrówkowy. Powstaje ciemny osad czystego srebra metalicznego, który przemywamy wodą i suszymy. Na każde 108 g srebra użytego do redukcji dodajemy 55 g $100^0/_0$-owego kwasu mrówkowego zneutralizowanego amoniakiem.

Otrzymywanie (IV)

$$2AgCl(NH_3)_2 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow 2Ag + 2NaCl + 2(NH_4)_2SO_3$$

Chlorek srebrowy rozpuszczamy w nadmiarze amoniaku i sączymy powstały roztwór. Z roztworu wytrącamy szary osad srebra metalicznego, dodając wodnego roztworu podsiarczynu sodowego. Na każde 143 g użytego chlorku srebrowego dajemy 225—230 g podsiarczynu sodowego. Wytrącony osad srebra wymywamy dokładnie wodą i suszymy.

Otrzymywanie (V)

Przygotowujemy roztwór cytrynianu sodowego przez rozpuszczenie 33,8 g kwasu cytrynowego w 40 ml wody i zneutralizowanie go około 79 g sproszkowanego krystalicznego węglanu sodowego. Roztwór ogrzewamy na łaźni wodnej, aby odpędzić dwutlenek węgla, i dopełniamy go wodą do wagi 164,2 g. Roztwór ten mieszamy ze 100 ml $30^0/_0$-owego roztworu siarczanu żelazawego

i zimną mieszaninę wlewamy, mieszając, do 100 ml 10%-owego roztworu azotanu srebrowego. Powstaje ciemny osad srebra koloidalnego, który przemywamy przez trzykrotną dekantację z 100 ml 10—20%-owego roztworu cytrynianu sodowego. Otrzymany osad rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody destylowanej i strącamy go podwójną objętością 96%-owego alkoholu. Oczyszczanie powtarzamy raz jeszcze. Osad suszymy w temp. 30° na powietrzu oraz w próżni nad kwasem siarkowym. Otrzymujemy około 6 g srebra koloidalnego. Srebro to daje dość nietrwałe roztwory koloidalne. Trwalsze roztwory otrzymujemy, gdy dodamy do srebra koloidu ochronnego. Zamiast wytrącać je ze 100 ml 10%-owego roztworu azotanu srebrowego, wytrącamy je z mieszaniny 60 ml 3%-owej gumy arabskiej z 40 ml 25%-owego roztworu azotanu srebrowego.

Azbest srebrzony

Rozpuszczamy 10,8 g czystego srebra (lub 17 g azotanu srebrowego) w 25%-owym kwasie azotowym i w roztworze tym umieszczamy 108 g czystego azbestu wygotowanego kwasem azotowym, dokładnie mieszamy, aby azbest nasiąkł płynem, i dodajemy 20%-owego roztworu wodorotlenku sodowego (około 30 g NaOH) tyle, aby roztwór miał odczyn silnie alkaliczny. Po dokładnym wymieszaniu mieszaninę ogrzewamy na łaźni wodnej oraz, mieszając, wkraplamy około 15 g 30—40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego, aż w azbeście wytrąci się srebro metaliczne. Azbest wymywamy gorącą wodą przez dekantację, aż próbka przesączu wykaże odczyn obojętny na lakmus, po czym suszymy; zawiera on 10% srebra.

Analiza. Czyste srebro powinno rozpuszczać się w kwasie azotowym bez osadu (Sn, Sb, Au, Pt) i powinno dawać bezbarwny roztwór. Roztwór nie powinien mętnieć od destylowanej wody (Bi). Po wytrąceniu srebra kwasem solnym, przesącz, po wyparowaniu i wyprażeniu, nie powinien pozostawiać popiołu. Srebro w roztworze oznaczamy argentometrycznie, miareczkując je 0,1n NH_4CNS wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n NH_4CNS odpowiada 10,788 mg Ag.

493. Tlenek srebra *(Argentum oxydatum)* Ag_2O

M=231,76

Własności. Jest to czarnobrunatny, krystaliczny proszek; gęstość 7,143. Rozkłada się w temp. 300°. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie; rozpuszcza się w kwasach, amoniaku i roztworze cyjanku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$2AgNO_3 + 2NaOH \longrightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

50 g azotanu srebrowego rozpuszczamy w 100 ml wody, sączymy i dodajemy, mieszając, do przesączonego roztworu 12,5 g wodorotlenku sodowego, nie

zawierającego węglanów, rozpuszczonego w 200—300 ml wygotowanej wody, pozbawionej dwutlenku węgla. Powstaje ciemny osad, który przemywamy najpierw przez dekantację wygotowaną wodą, potem sączymy go, wyciskamy i suszymy w kolbie w strumieniu powietrza pozbawionego dwutlenku węgla w temp. 85—88°. Suszenie osadu trwa cztery doby, jeśli chcemy by osad nie zawierał śladów wody.

Otrzymywanie (II)

$$2AgCl + 2KOH \longrightarrow Ag_2O + 2KCl + H_2O$$

Chlorek srebrowy gotujemy z dużym nadmiarem roztworu wodorotlenku potasowego o gęstości 1,25 tak długo, aż próbka przemytego osadu będzie rozpuszczać się bez pozostałości w rozcieńczonym kwasie azotowym. Osad odsączamy, przemywamy wrzącą wodą i suszymy.

Analiza. Próbkę tlenku srebrowego rozpuszczamy w nadmiarze 0,1n NHO_3 i miareczkujemy ten nadmiar 0,1n KOH wobec oranżu metylowego.

Amoniakalny roztwór tlenku srebra

10 g azotanu srebrowego rozpuszczamy w 100 ml wody, sączymy i dodajemy powoli, mieszając, przesączony roztwór 10 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody. Wydzielony osad tlenku srebra odsączamy, bełtamy go ze 100 ml wody i dodajemy stężonego amoniaku aż do rozpuszczenia się osadu. Roztwór dopełniamy do 200 ml wodą.

494. Dwutlenek srebra *(Argentum bioxydatum)* Ag_2O_2

$M = 247{,}76$

Własności. Jest to czarny, krystaliczny proszek; gęstość 7,44. Powyżej 100° ulega rozkładowi. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w amoniaku i kwasie azotowym.

Otrzymywanie (I)

$$2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow Ag_2O_2 + 2KHSO_4 + 2HNO_3$$

Do roztworu 17 g azotanu srebrowego w 170 ml wody dodajemy 29—35 g nadsiarczanu potasowego rozpuszczonego w możliwie małej ilości wody. Roztwór odstawiamy na kilka godzin w chłodne miejsce, sączymy i dokładnie wymywamy wytrącony ciemny osad, który suszymy w eksykatorze.

Otrzymywanie (II)

$$4AgNO_3 + 2K_2S_2O_8 + 8NaOH \longrightarrow 2Ag_2O_2 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 + 4H_2O$$

Do ogrzanego do temp. 85° roztworu 144 g wodorotlenku sodowego w 2000 ml

wody dodajemy 150 g nadsiarczanu potasowego, mieszamy i powoli dodajemy 102 g sproszkowanego azotanu srebra rozpuszczonego w 200 ml gorącej wody. Otrzymany roztwór mieszamy przez 15—30 minut w temp. 90°. Wytrącony osad odsączamy i suszymy na powietrzu. Wydajność około 70—75 g.

W związku z tym oznaczamy czynny tlen jodometrycznie, rozpuszczając związek w kwasie azotowym i dodając jodku potasowego.

495. Chlorek srebra *(Argentum chloratum)* AgCl

$M = 143{,}34$

Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek; gęstość 5,56. Topi się w temp. 455°. Wrze w temp. 1550°. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (0,000089%); rozpuszcza się w amoniaku i roztworach cyjanku potasowego oraz tiosiarczanu sodowego.

Otrzymywanie

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl + HNO_3$$

Przesączony roztwór 10 g azotanu srebrowego w 500 ml destylowanej wody strącamy 30 g 12,5%-owego kwasu solnego. Biały, serowaty osad odsączamy i dokładnie wymywamy destylowaną wodą, po czym suszymy go w ciemności.

496. Bromek srebra *(Argentum bromatum)* AgBr

$M = 187{,}80$

Własności. Jest to jasnożółty, krystaliczny proszek; gęstość 6,473. Topi się w temp. 434°. Rozkłada się w temp. 700°. Nie rozpuszcza się w wodzie i alkoholu; bardzo trudno rozpuszcza się w amoniaku; rozpuszcza się dobrze w roztworach tiosiarczanu sodowego i cyjanku potasowego.

Otrzymywanie

$$AgNO_3 + KBr \longrightarrow AgBr + KNO_3$$

Wytrącamy w ciemności przesączony roztwór 17 g azotanu srebrowego w 170 ml wody roztworem 12—13 g bromku potasowego w 100 ml wody. Osad odsączamy, przemywamy wodą i suszymy w ciemności.

497. Jodek srebra *(Argentum jodatum)* AgJ

$M = 234{,}80$

Własności. Tworzy żółty, krystaliczny osad; gęstość 5,67. W temp. 552° rozkłada się. Nie rozpuszcza się w wodzie; prawie nie rozpuszcza się w amo-

niaku; rozpuszcza się w roztworach cyjanku potasowego i tiosiarczanu sodowego.

Otrzymywanie

$$AgNO_3 + KJ \longrightarrow AgJ + KNO_3$$

Zadajemy przesączony roztwór 10 g azotanu srebrowego w 100 ml wody przesączonym roztworem 10 g jodku potasowego w 100 ml wody. Wytrąca się serowaty osad, który odsączamy, przemywamy dokładnie destylowaną wodą i suszymy w temp. 100° w ciemności.

498. Fluorek srebra *(Argentum fluoratum)* AgF

$M = 126{,}88$

Własności. Tworzy żółte, higroskopijne kryształy; gęstość 5,852. Topi się w temp. 435°. Rozpuszcza się trudno w amoniaku; rozpuszcza się w wodzie (w 100 ml wody w temp. 16° rozpuszcza się 182 g tej soli, w 100° — 205 g). Związek ten tworzy z wodą bezbarwne, krystaliczne sole $AgF \cdot 4H_2O$ i $AgF \cdot 2H_2O$.

Otrzymywanie

$$Ag_2CO_3 + 2HF \longrightarrow 2AgF + CO_2 + H_2O$$

W parownicy platynowej umieszczamy 30—33 g 40%-owego kwasu fluorowodorowego i dodajemy powoli 83 g suchego węglanu srebrowego. Mieszaninę ogrzewamy na łaźni piaskowej do rozpuszczenia i odparowujemy ją do sucha. Pozostaje brunatna masa bezwodnego fluorku srebra, który przemywamy i proszkujemy. Sól tę rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody, sączymy przez lejek z plastyku odpornego na fluorowodór i odstawiamy do krystalizacji w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Odsączamy wydzielone kryształy i suszymy je w eksykatorze. Możemy również roztwór odparować do sucha.

499. Siarczan srebra *(Argentum sulfuricum)* Ag_2SO_4

$M = 311{,}82$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 5,45. Topi się w temp. 652°. Rozkłada się w temp. 1085°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w kwasach i amoniaku. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 0,57 g tej soli, w 100° — 1,41 g. Dobrze rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym.

Otrzymywanie (I)

$$2AgNO_3 + Na_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + 2NaNO_3$$

Do przesączonego roztworu 50 g azotanu srebrowego w 250 ml wody doda-

jemy, mieszając, przesączony roztwór 55 g krystalicznego siarczanu sodowego w 250 ml wody. Mieszaninę odstawiamy na noc do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy, po czym przemywamy je 250 ml wody ochłodzonej lodem i 30%-owym alkoholem. Kryształy suszymy na talerzu porowatym. Wydajność 30—33 g.

Do wytrącenia siarczanu srebra zamiast siarczanu sodowego można użyć mieszaniny jednej części wagowej stężonego kwasu siarkowego i 1,5 części wody.

Otrzymywanie (II)

$$2Ag + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

10 g opiłków z czystego srebra mieszamy z 15 g stężonego kwasu siarkowego i ogrzewamy w kolbie kjeldahlowskiej tak długo, aż się srebro rozpuści. Z mieszaniny odpędzamy nadmiar kwasu siarkowego przez silne ogrzewanie. Pozostałość ekstrahujemy gorącą wodą, sączymy i osad ogrzewamy w celu odpędzenia resztek kwasu siarkowego.

Analiza. Rozpuszczamy 0,25 g siarczanu srebrowego w 20 ml wody i 5 ml stężonego kwasu azotowego oraz miareczkujemy ten roztwór 0,1n NH_4CNS wobec siarczanu żelazowo-amonowego. 1 ml 0,1n NH_4CNS odpowiada 15,591 mg Ag_2SO_4.

500. Azotyn srebra *(Argentum nitrosum)* $AgNO_2$

$M = 153{,}89$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,453. Rozkłada się w temp. 140°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w amoniaku i kwasie octowym. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 0,155 g tej soli, w 60° — 1,363 g.

Otrzymywanie

$$AgNO_3 + KNO_2 \longrightarrow AgNO_2 + KNO_3$$

Do ciepłego, przesączonego roztworu 240 g azotanu srebrowego w 250 ml wody dodajemy, mieszając, przesączony roztwór 150 g azotynu potasowego w 130 ml ciepłej wody. Mieszaninę odstawiamy do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy, które przemywamy zimną wodą i suszymy w ciemności. Związek ten możemy krystalizować z wody ogrzanej do temp. 70°.

501. Azotan srebra *(Argentum nitricum)* $AgNO_3$

$M = 169{,}89$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 4,352. Topi się w temp. 212°. Rozkłada się w temp. 444°. Rozpuszcza się w eterze i glicerynie; trudno rozpuszcza się w etanolu.

Rozpuszczalność azotanu srebra w wodzie

[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
$AgNO_3$	122	170	222	300	376	455	452	669	952

Gęstość wodnych roztworów azotanu srebra w temp. 20°/4°

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
1	1,0070	10	1,0882	20	1,1942	45	1,565
2	1,0154	12	1,1080	25	1,2545	50	1,668
4	1,0327	14	1,1284	30	1,3205	55	1,786
6	1,0506	16	1,1495	35	1,3931	60	1,916
8	1,0690	18	1,1715	40	1,4743	70	2,2333

Otrzymywanie (I)

$$3Ag + 4HNO_3 \longrightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

100 g czystego srebra rozpuszczamy w 350 g 25%-owego kwasu azotowego w kolbie szklanej ogrzewając ją do temp. 60—70°. Po rozpuszczeniu się srebra roztwór sączymy przez lejek z płytą ze szkła porowatego i wstawiamy przesącz do lodówki do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy. Przesącz zagęszczamy, aby otrzymać nowe porcje kryształów. Otrzymany azotan srebra możemy stopić w tyglu kwarcowym i stopiony wlać do form z porcelany lub szkla, możemy go również przekrystalizować z niewielkiej ilości gorącej wody.

Otrzymywanie (II)

Kawałki pociętych monet srebrnych rozpuszczamy w 3—4-krotnej ilości 25-owego kwasu azotowego. Otrzymujemy niebieski roztwór, który sączymy przez lejek ze szkła porowatego; przesącz odparowujemy do sucha, a pozostałość topimy w temp. około 220°, aż przestaną wydzielać się bańki tlenków azotu, a niebieski azotan miedziowy przejdzie w czarny tlenek miedziowy. Próbka stopu rozpuszczona w wodzie i przesączona powinna dawać bezbarwny (nie niebieski płyn) po silnym zalkalizowaniu amoniakiem. Stop po ochłodzeniu rozpuszczamy w gorącej wodzie; odsączamy czarny tlenek miedziowy i przemywamy go małą ilością wrzącej wody. Jeśli przesącz zawiera ślady miedzi, gotujemy go z niewielką ilością tlenku srebra i sączymy. Przesącz zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy na dobę do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy. Przesącze zagęszczamy do krystalizacji. Azotan srebra można przekrystalizować z wody. Na każde 100 g tej soli bierzemy wówczas 70 ml wody.

Analiza. 0,5 g azotanu srebra rozpuszczamy w 150 ml wody, dodajemy 10 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i siarczanu amonowo-żelazowego, po czym miareczkujemy 0,1n NH_4CNS. 1 ml 0,1n NH_4CNS odpowiada 16,989 mg $AgNO_3$.

Azotan srebra powinien zawierać nie więcej jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,5 mg% Cl, 50 ml% części niewytrącalnych HCl, 10 mg% SO_4 i 0,8 mg% metali ciężkich (Pb).

502. Węglan srebra *(Argentum carbonicum)* $AgCO_3$

$M = 275{,}76$

Własności. Tworzy żółty proszek; gęstość 6,077. Rozkłada się w temp. 218°. Nie rozpuszcza się w etanolu; prawie nie rozpuszcza się w wodzie (w temp. 20° — 0,0032%); rozpuszcza się w kwasach, amoniaku i roztworze tiosiarczanu sodowego.

Otrzymywanie

$$2AgNO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Ag_2CO_3 + 2NaNO_3$$

Do przesączonego roztworu 24 g azotanu srebrowego w 340 ml wody dodajemy powoli, mieszając, przesączony roztwór 29—30 g krystalicznego węglanu sodowego w 120 ml wody. Powstaje żółty osad, który przemywamy dokładnie wodą i suszymy w temp. 30—50° w ciemnym miejscu.

Analiza. Węglan srebrowy można oznaczyć argentometrycznie; po rozpuszczeniu go w kwasie azotowym miareczkujemy go 0,1n NH_4CNS.

503. Cyjanek srebra *(Argentum cyanatum)* AgCN

$M = 133{,}89$

Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek; gęstość 3,95. Rozkłada się przy ogrzaniu do temp. 320°. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (w temp. 20° — 0,000022%); rozpuszcza się w kwasach, amoniaku i roztworach cyjanku potasowego i tiosiarczanu sodowego.

Otrzymywanie

$$AgNO_3 + KCN \longrightarrow AgCN + KNO_3$$

Do przesączonego roztworu 260 g azotanu srebra w 2600 ml wody wkraplamy, mieszając, roztwór 100 g cyjanku potasowego w 1000 ml wody. Następnie dodajemy 100 g 25%-owego kwasu azotowego i przemywamy dokładnie destylowaną wodą powstały biały osad drogą dekantacji. Osad odsączamy i suszymy w temp. 30—40° w ciemnym miejscu.

504. Cyjanian srebra *(Argentum cyanicum)* $AgCNO$

$M = 149{,}89$

Własności. Jest to bezbarwny proszek; gęstość 4,0. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu; bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie zimnej; rozpuszcza się w wodzie gorącej oraz w kwasie azotowym, amoniaku i roztworach cyjanku potasowego oraz tiosiarczanu sodowego.

Otrzymywanie

$$AgNO_3 + KCNO \longrightarrow AgCNO + KNO_3$$

Do przesączonego roztworu 17 g azotanu srebra w 170 ml wody, mieszając, wlewamy przesączony roztwór 8,5 g cyjanianu potasowego w 100 ml wody. Powstaje biały osad, który odsączamy i przemywamy zimną wodą, po czym suszymy w temp. 30—40°. Osad ten można krystalizować z gorącej wody.

505. Octan srebra *(Argentum aceticum)* $Ag(O_2CCH_3)$

$M = 166{,}9$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,259. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 0,72 g tej soli, w 20° — 1,02 g, a w 80° — 2,52 g.

Otrzymywanie

$$AgNO_3 + CH_3CO_2Na \longrightarrow CH_3CO_2Ag + NaNO_3$$

Mieszamy przesączone, gorące roztwory 30 g azotanu srebrowego w 75 ml wody i 25,5 g krystalicznego octanu sodowego w 150 ml wody. Mieszaninę odstawiamy na dobę do lodówki, odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je niewielką ilością wody z lodu i krystalizujemy z wody zakwaszonej kwasem octowym. Wydajność 27 g.

506. Mleczan srebra *(Argentum lacticum)* $CH_3CH(OH)CO_2Ag \cdot H_2O$

$M = 214{,}93$

Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek. Rozpuszcza się w wodzie (w temp. 20° — 7,7%).

Otrzymywanie

$$Ag_2CO_3 + 2CH_3CH(OH)CO_2H \longrightarrow 2AgO_2CCH(OH)CH_3 + CO_2 + H_2O$$

Węglan srebra otrzymano z 10 g azotanu srebrowego przez wytrącenie węglanem sodowym. Jeszcze wilgotny, po przesączeniu i przemyciu, mieszamy

z roztworem 8 g kwasu mlekowego ($d = 1{,}22$) w 80 ml wody i podgrzewamy, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla a osad rozpuści się. Roztwór sączymy, zagęszczamy do krystalizacji i odstawiamy na dobę w lodówce, po czym odsączamy wydzielone kryształy i przemywamy je nieco zimną wodą. Kryształy suszymy w eksykatorze. Ze względu na wrażliwość tej soli na światło wszystkie czynności należy wykonywać w ciemnym pokoju przy oświetleniu czerwonymi żarówkami.

507. Złoto *(Aurum)* Au

$A = 197{,}2$

Własności. Jest to żółty, krystaliczny, dość miękki metal; gęstość 19,3. Topi się w temp. 1063°. Wrze w temp. 2600°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w wodzie królewskiej, gorącym kwasie selenowym i roztworze cyjanku potasowego.

Otrzymywanie (I)

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 \longrightarrow Au + FeCl_3 + Fe_2(SO_4)_3$$

Techniczne złoto lub złote monety rozpuszczamy na gorąco w wodzie królewskiej. Po ochłodzeniu sączymy powstały roztwór przez lejek ze szkłem porowatym. Jeśli przesącz zawiera ołów, wytrącamy go siarczanem sodowym i odsączamy osad siarczanu ołowiawego. Przesącz odparowujemy do sucha. Na każde 10 g suchej pozostałości rozpuszczonej w 300 ml wody i przesączonej dodajemy 80 g siarczanu żelazawego rozpuszczonego w 450 ml wody, zakwaszonego kwasem solnym i przesączonego. Roztwór gotujemy. Wytrąca się czarny osad złota, który sączymy, przemywamy 5%-owym kwasem solnym, aż przesącz nie będzie już zawierał żelaza, a następnie przemywamy go wrzącą wodą, suszymy i stapiamy w tyglu kwarcowym lub porcelanowym.

Złoto można też wytrącić z roztworów chlorkiem żelazawym lub cynkiem metalicznym.

Otrzymywanie (II)

$$2AuCl_3 + 6KHCO_3 + 3(COOH)_2 \longrightarrow 2Au + 6KCl + 12CO_2 + 6H_2O$$

100 g 10%-owego roztworu chlorku złotowego neutralizujemy 10%-owym wodorotlenkiem sodowym, dodajemy 3,3 g dwuwęglanu potasowego, pod postacią nasyconego roztworu wodnego, gotujemy, mieszamy i dodajemy porcjami 20,8 g sproszkowanego, krystalicznego kwasu szczawiowego. Płyn gotujemy dwie godziny, aż wytrąci się gąbczasty, czarny osad złota, który odsączamy i przemywamy gorącą wodą.

Otrzymywanie (III)

$$4AuCl_3 + 12NaOH + 3HCOH \longrightarrow 4Au + 12NaCl + 3CO_2 + 9H_2O$$

W czystej kolbie z twardego szkła, wymytej wodą królewską i wodą, umieszczamy 250 ml redestylowanej wody, gotujemy ją i dodajemy 2,5 ml 1%-owego przesączonego roztworu chlorku złotowego, 2,68 ml 1,38%-owego przesączonego roztworu węglanu potasowego, 0,125 ml 1%-owego przesączonego roztworu kwasu szczawiowego. Usuwamy płomień spod kolby, wstrząsamy nią silnie i dodajemy 3 ml 1%-owego przesączonego roztworu aldehydu mrówkowego. Powstaje rubinowy roztwór złota koloidalnego.

508. Chlorek złotowy *(Aurum chloratum)* $AuCl_3$

$M = 303{,}57$

Własności. Tworzy czerwonożółte, higroskopijne płytki o gęstości 3,9. Rozkłada się częściowo w temp. 254°. Sublimuje w temp. 265°. Rozpuszcza się w eterze, etanolu; dobrze rozpuszcza się w wodzie (w 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 68 g); nie rozpuszcza się w dwusiarczku węgla. Z wodą tworzy sól dwuwodną $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ o $M = 339{,}60$; są to pomarańczowe kryształy rozkładające się przy silnym ogrzaniu, rozpuszczalne w alkoholu, eterze, kwasie solnym i wodzie. Z kwasem solnym chlorek złotowy tworzy kwas chlorozłotowy $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ o $M = 412{,}10$; są to żółte, higroskopijne kryształy, rozkładające się przy silnym ogrzaniu, rozpuszczalne w eterze, etanolu i wodzie.

Otrzymywanie (I)

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl \longrightarrow 2HAuCl_4$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy na gorąco 10 g czystego złota w 40—45 g wody królewskiej. Otrzymany roztwór sączymy i zagęszczamy do konsystencji syropu, ogrzewając na łaźni piaskowej. Dodajemy następnie 50 ml wody i znów zagęszczamy do syropu. Czynności te powtarzamy, aż próbka cieczy nie daje już reakcji na azotany (z $FeSO_4$ i H_2SO_4) i po ochłodzeniu ścina się na kryształy. Syrop wstawiamy do eksykatora z wapnem palonym, a po ścięciu się na masę krystaliczną proszkujemy i suszymy w eksykatorze z wapnem palonym. Otrzymujemy $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, który w miarę suszenia traci cząsteczkę wody krystalizacyjnej i powstaje $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$.

Poprzedni związek chemiczny ogrzewamy w parownicy na łaźni piaskowej, aż zacznie wydzielać się wolny chlor (papierek KJ ze skrobią). Po ochłodzeniu pozostałość rozpuszczamy w wodzie, sączymy i zagęszczamy do syropu, aż ten po ochłodzeniu zetnie się w krystaliczną masę ($AuCl_3 \cdot 2H_2O$), którą suszymy w eksykatorze z wapnem palonym. Sól ta ostrożnie suszona przechodzi w temp. 150° w $AuCl_3$.

Otrzymywanie (II)

$$2Au + 3Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3$$

W rurze szklanej umieszczamy sproszkowane czyste złoto, wytrącone z roztworów solami żelazawymi, kwasem szczawiowym lub dwutlenkiem siarki, podgrzewamy je do 300° w strumieniu suchego, czystego chloru. W zimniejszych częściach rury osiada bezwodny chlorek złotowy, który możemy przesublimować w strumieniu suchego chloru, ogrzewając go do temp. 185—220°. Otrzymany związek wstawiamy na kilka dni do eksykatora z wapnem palonym, aby uwolnić go od zaabsorbowanego chloru.

Analiza. Chlorek złotowy powinien rozpuszczać się w eterze bez osadu (NaCl). Nie powinien zawierać wolnego chlorowodoru (pałeczka zwilżona NH_4OH nie powinna dymić koło niego). Po wyprażeniu $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ powinien pozostawiać 47,8% złota, a $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ — 64,9%. Pozostałość ta ekstrahowana wodą nie powinna dawać przesączu zawierającego chlorki. Wodny roztwór chlorku złotowego, po wytrąceniu złota kwasem szczawiowym na gorąco, powinien dawać przesącz nie zawierający azotanów (nie dający ciemnego krążka z roztworem $FeSO_4$ i H_2SO_4 stężonym).

509. Chlorek złotowo-sodowy *(Auro-natrium chloratum)* $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$

$M = 398{,}06$

Własności. Tworzy żółte kryształy. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się w wodzie, etanolu i eterze.

Otrzymywanie

$$AuCl_3 + NaCl \longrightarrow NaAuCl_4$$

Rozpuszczamy na gorąco 10 g złota w 40—45 g wody królewskiej. Roztwór kilkakrotnie odparowujemy do syropu, dodając za każdym razem wody, aż roztwór nie będzie już zawierał kwasu azotowego. Pozostałość rozpuszczamy w przesączonym roztworze 2,96 g czystego chlorku sodowego w 20 ml wody i zagęszczamy, aż zacznie tworzyć się warstwa kryształów na powierzchni cieczy; roztwory wstawiamy do eksykatora z wapnem palonym do krystalizacji. Odsączamy i wyciskamy kryształy, po czym suszymy je w eksykatorze lub na powietrzu w temp. 30°.

Analiza. 3 g chlorku złotowo-sodowego rozpuszczamy w 15 ml wody, podgrzewamy do wrzenia i wytrącamy złoto roztworem dwutlenku wodoru lub aldehydem mrówkowym. Osad złota odsączamy, prażymy i ważymy. Preparat powinien zawierać: 49,5% Au. Związek nie powinien wilgotnieć na powietrzu i powinien rozpuszczać się bez osadu w alkoholu (NaCl).

510. Bromek złotowo-potasowy *(Kalium auri-bromatum)* $KAuBr_4 \cdot 2H_2O$

$M = 592{,}0$

Własności. Tworzy ciemnofioletowe kryształy. Rozpuszcza się w wodzie i etanolu. Eter rozpuszcza z tego związku tylko bromek złotowy.

Otrzymywanie

$$2Au + 3Br_2 + 2KBr \longrightarrow 2KAuBr_4$$

W kolbie ze szklanym korkiem umieszczamy 10 g sproszkowanego lub wytrąconego złota, 6,1 g bromku potasowego i 250 ml wody, po czym dodajemy 12,3 g bromu. Kolbę zamykamy korkiem i wytrząsamy tak długo, aż złoto rozpuści się. Roztwór sączymy, a przesącz zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy i rekrystalizujemy je z wody, po czym suszymy w temp. 30°. Zawartość złota oznaczamy po wyprażeniu kryształów, wyekstrahowaniu pozostałości gorącą wodą, przesączeniu oraz przemyciu i wyprażeniu osadu.

511. Cyjanek złotowo-potasowy *(Aurum-kalium cyanatum)* $2KAu(CN)_4 \cdot 3H_2O$

$M = 734{,}7$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie; nie rozpuszcza się w etanolu. Ostrożnie ogrzany przechodzi w $KAu(CN)_2$; silniej ogrzany wydziela złoto.

Otrzymywanie

$$AuCl_3 + 4KCN \longrightarrow KAu(CN)_4 + 3KCl$$

W możliwie małej ilości gorącej wody rozpuszczamy 5,4 g $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ i 4,6 g czystego cyjanku potasowego. Po ochłodzeniu sączymy wydzielone kryształy, które możemy oczyścić przez krystalizację z wody.

512. Tiosiarczan złotawo-sodowy *(Auro-natrium thiosulfuricum)* $Na_3Au(S_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$

$M = 526{,}46$

Otrzymywanie

$$AuCl_3 + 4Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3Au(S_2O_3)_2 + Na_2S_4O_6 + 3NaCl$$

Do roztworu 41,2 g krystalicznego chlorku złotowego w 75 ml wody wkraplamy 40%-owy roztwór wodorotlenku sodowego do odczynu słabo alka-

licznego na lakmus. Otrzymany roztwór wlewamy, mieszając, do przesączonego roztworu 102 g tiosiarczanu sodowego w 200 ml wody i mieszamy przez 5 minut po zlaniu obu płynów. Powstaje czerwona ciecz, którą mieszamy, i wkraplamy do niej 4n kwas azotowy w ilości około 45 ml, aż roztwór odbarwi się zupełnie i ma odczyn obojętny na lakmus. Mieszamy 5 minut, sączymy i do przesączu dodajemy czterokrotną objętość alkoholu. Wypada krystaliczny osad, który odsączamy i przemywamy małą ilością wody, rozpuszczamy go w możliwie małej ilości wody i strącamy ponownie czteroma objętościami alkoholu. Osad odsączamy i suszymy w eksykatorze. Jest to bezbarwny, krystaliczny osad, nierozpuszczalny w etanolu. W 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 50 g tego związku.

513. Purpura złotowa $Au_2OSnO \cdot 5SnO_2 \cdot 6H_2O$

Własności. Jest to purpurowy lub purpurowofioletowy proszek. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w amoniaku.

Otrzymywanie (I)

Przygotowujemy roztwór chlorku złotowego przez rozpuszczenie 1,34 g złota w wodzie królewskiej. Odparowujemy go kilkakrotnie do odpędzenia kwasu azotowego, rozpuszczamy w niewielkiej ilości wody i neutralizujemy roztworem wodorotlenku sodowego, po czym dopełniamy do 480 ml wodą. Roztwór podgrzewamy, aby był ciepły, i mieszając dodajemy przesączony roztwór, otrzymany przez rozpuszczenie 1,07 g folii cynowej i 10 g chlorku cynowo-amonowego $(NH_4)_2SnCl_6$ w 40 ml wody na gorąco i dopełnienie do 140 ml wodą. Powstaje purpurowy osad, który po zakończonej reakcji odsączamy, przemywamy i suszymy. Wydajność 4,92 g.

Otrzymywanie (II)

Mieszamy 200 ml roztworu $HAuCl_4$, zawierającego 3 g złota w 1 l, z 250 ml roztworu chlorku cynawego, zawierającego 3 g cyny w litrze, i z niewielkim nadmiarem kwasu solnego w 4000 ml wody, przy silnym wytrząsaniu. Po trzech dniach opada fioletowy osad, który przemywamy wodą, aż przesącze nie będą już zawierały chlorków. Osad suszymy.

514. Platyna *(Platinum)* Pt

$A = 195{,}23$

Własności. Jest to srebrzysty, krystaliczny metal o gęstośei 21,45. Topi się w temp. 1773,5°. Wrze w temp. 4300°. Nie rozpuszcza się w wodzie; rozpuszcza się w wodzie królewskiej i stopionych wodorotlenkach potasowców.

Czerń platynowa

(I) $K_2PtCl_6 + 6NaOH + 2NaO_2CH \longrightarrow Pt + 2KCl + 4NaCl + 2NaCO_3 + 4H_2O$

10 g chloroplatynianu potasowego mieszamy z roztworem 5 g mrówczanu sodowego, 5 ml roztworu wodorotlenku sodowego ($d = 30°$ Bé) w 100 ml wody. Mieszaninę gotujemy, aż do wydzielenia się czarnego osadu platyny, który odsączamy i przemywamy wrzącą wodą.

(II) $H_2PtCl_6 + 8NaOH + HCOH \longrightarrow Pt + 6NaCl + Na_2CO_3 + 6H_2O$

5 g kwasu chloroplatynowego rozpuszczamy w 6 ml wody, dodajemy 7 ml $40^0/_0$-owego aldehydu mrówkowego, mieszamy i dodajemy roztwór 5 g wodorotlenku sodowego w 5 ml wody. Po upływie 12 godz odsączamy wydzielony czarny osad platyny, przemywamy go dokładnie wodą i suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Gąbka platynowa

$$(NH_4)_2PtCl_6 \longrightarrow Pt + 2NH_4Cl + 2Cl_2$$

W tyglu platynowym lub porcelanowym prażymy suchy chloroplatynian amonowy do jasnego żaru. Pozostaje gąbka platynowa, którą przemywamy wrzącym $60^0/_0$-owym kwasem azotowym i wodą oraz suszymy.

Azbest platynowany

(I) 400 g czystego, postrzępionego azbestu wygotowujemy w kwasie azotowym i wodzie, dokładnie wymywamy wodą i suszymy. Następnie dodajemy roztwór 51 g krystalicznego kwasu chloroplatynowego w 200—300 ml wody, dokładnie mieszamy, aby azbest równomiernie tym płynem nasiąkł. Do mieszaniny tej dodajemy roztworu 20 g chlorku amonowego w 100 ml wrzącej wody i dokładnie mieszamy; mieszaninę odstawiamy na dwie godziny i odparowujemy do sucha na łaźni wodnej. Otrzymany azbest z osadzonym na nim chloroplatynianem amonowym prażymy w tyglu porcelanowym małymi porcjami do jasnego żaru tak długo, aż nie będzie zawierał amoniaku (ogrzany z $20^0/_0$-owym wodorotlenkiem sodowym nie wydziela amoniaku).

Azbest ten zawiera około $4{,}75^0/_0$ platyny. W podobny sposób można otrzymać azbesty o różnej zawartości platyny.

(II) Rozpuszczamy w 200—300 ml wody 51 g krystalicznego kwasu chloroplatynowego i dodajemy $20^0/_0$-owego roztworu węglanu sodowego, aż ciecz ma odczyn słabo alkaliczny. Następnie dodajemy 200 g postrzępionego azbestu i roztwór 30 g mrówczanu sodowego w 400 ml wody. Po dobrym wymieszaniu odstawiamy zawiesinę azbestu na kilka godzin i gotujemy ją tak długo,

aż wytrąci się cała platyna. Azbest sączymy, wyciskamy, odstawiamy na noc w temp. 25—30° z nadmiarem 10%-owego kwasu solnego, sączymy, przemywamy dokładnie wodą i suszymy. Azbest ten zawiera około 9,5% platyny.

(III) Rozpuszczamy 2 g platyny w 40 ml wody królewskiej, odparowujemy do sucha i pozostałość rozpuszczamy w 20 ml 6n kwasu solnego. Do roztworu tego dodajemy 10 g czystego azbestu, mieszamy dokładnie, suszymy, umieszczamy w tyglu porcelanowym i prażymy w temperaturze czerwonego żaru w piecu muflowym. Azbest ten zawiera 20% platyny.

Żel krzemionkowy platynowany

2 g platyny rozpuszczamy w 40 ml wody królewskiej. Po zagęszczeniu roztwór odparowujemy do sucha i rozpuszczamy w 20 ml 6n kwasu solnego. Dodajemy 10—20 g żelu krzemionkowego w małych granulkach, dokładnie mieszamy i alkalizujemy mieszaninę 10%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Do alkalicznej zawiesiny dodajemy 10 ml 40%-owego aldehydu mrówkowego i ogrzewamy do temp. 40—50° alkalizując w miarę potrzeby wodorotlenkiem sodowym, aż zupełnie wytrąci się czarna platyna. Osad platynowanego żelu odsączamy, przemywamy wodą, 10%-owym kwasem azotowym, znów wodą i powoli suszymy do temp. 150°.

Węgiel platynowany

$$H_2PtCl_6 + 8NaOH + HClNH_2NH_2HCl \longrightarrow Pt + 8NaCl + 8H_2O + N_2$$

5,1 g kwasu chloroplatynowego rozpuszczamy w 800 ml wody, mieszamy z 100—400 g węgla aktywnego (wygotowanego w kwasie solnym i wodzie) przez 6 godzin w temp. 50°. Do zawiesiny tej dodajemy 11—15 g krystalicznego węglanu sodowego w 100 ml wody do odczynu silnie zasadowego, po czym dodajemy 1—1,1 g dwuchlorowodorku hydrazyny. Zawiesinę mieszamy przez dwie godziny, ogrzewając w temp. 37°. Odsączamy platynowany węgiel i przemywamy go dokładnie wodą, a następnie suszymy przez dwa dni w temperaturze pokojowej.

W podobny sposób można otrzymać platynowaną ziemię okrzemkową lub platynowany, sproszkowany pumeks.

515. Tlenek platynowy *(Platinum oxydatum)* PtO_2

$M = 227{,}23$

Własności. Jest to czarny proszek. Rozkłada się w temp. 430°. Nie rozpuszcza się w wodzie, wodzie królewskiej i innych kwasach; rozpuszcza się w kwasie bromowodorowym. Daje związki uwodnione: $PtO_2 \cdot H_2O$, $PtO_2 \cdot 2H_2O$, $PtO_2 \cdot 3H_2O$ i $PtO_2 \cdot 4H_2O$ — brunatne proszki, które tracą wodę już w temp. 100°.

Otrzymywanie (I)

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 4NaNO_3 \longrightarrow PtO_2 + 2NH_4Cl + 4NaCl + 4NO_2 + O_2$$

W misce porcelanowej mieszamy 3 g chloroplatynianu amonowego z 30 g czystego azotanu sodowego. Mieszaninę podgrzewamy do stopienia, po czym ogrzewamy ją przez 15 minut do temp. 300°, a następnie pół godziny w temp. 500—530°. Mieszanina brunatnieje i wydzielają się z niej tlenki azotu. Po ochłodzeniu rozpuszczamy stop w 50 ml wrzącej wody. Na dnie naczynia gromadzi się ciężki tlenek platynowy, który przemywamy wodą przez dekantację, sączymy i przemywamy ponownie wodą, aż przesącze nie będą już zawierały azotanów. Przemywanie przerywamy, gdy zacznie tworzyć się brunatny, koloidalny tlenek platyny, przechodzący przez sączek. Osad suszymy w eksykatorze lub w temp. 100°.

Otrzymywanie (II)

$$H_2PtCl_6 + 4NaNO_3 \longrightarrow PtO_2 + 2HCl + 4NaCl + 4NO_2 + O_2$$

Mieszaninę 7 g krystalicznego kwasu chloroplatynowego i 70 g czystego azotanu sodowego topimy w misce porcelanowej i mieszamy tak, aby w ciągu 10 minut stop osiągnął temperaturę 350—370°. Następnie stop mieszamy i ogrzewamy silniej w ciągu 15 minut do temp. 400° i w ciągu 10 minut do temp. 500—550°. Następnie ogrzewamy go, mieszając, przez pół godziny w temp. 550°, po czym ochładzamy i rozpuszczamy w 100 ml wrzącej wody. Odsączamy ciecz od brunatnego osadu, przemywamy osad dokładnie wrzącą wodą i suszymy w temp. 100°. Wydajność 3,3 g.

516. Chlorek platynowy *(Platinum chloratum)* $PtCl_4$

$M = 337{,}06$

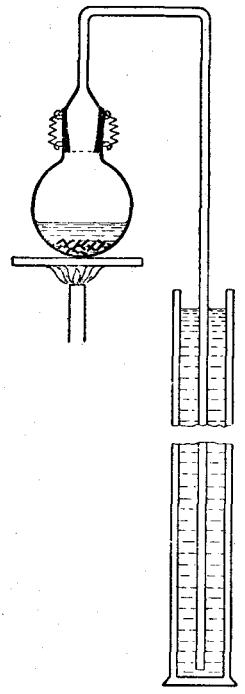
Własności. Tworzy brunatne kryształy. Rozkłada się przy ogrzaniu do temp. 370°; dobrze rozpuszcza się w wodzie i acetonie; trudno rozpuszcza się w etanolu; nie rozpuszcza się w eterze. Z wodą tworzy krystaliczną sól pięciowodną $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ o $M = 427{,}14$; są to czerwone kryształy o gęstości 2,43; w temp. 100° tracą wodę krystalizacyjną; rozpuszczają się w etanolu, eterze i wodzie. Z kwasem solnym i wodą chlorek platynowy tworzy kwas chloroplatynowy $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ o $M = 518{,}08$; są to czerwonobrunatne, higroskopijne kryształy; gęstość 2,431; topią się w temp. 60°; rozpuszczają się w wodzie, etanolu i eterze.

Otrzymywanie (I)

$$Pt + 2Cl_2 + 2HCl \longrightarrow H_2PtCl_6$$

10 g platyny, pociętej na drobne skrawki, wygotowujemy przez 6 godzin

w stężonym kwasie, azotowym, aby usunąć zanieczyszczenia, przemywamy wodą, umieszczamy w kolbie ze szlifem szklanym i zalewamy 100 g wody królewskiej (5 części wagowych 25%-owego kwasu azotowego i 15 części wagowych 25%-owego kwasu solnego). Kolbę (rys. 232) zamykamy korkiem szklanym silnie umocowanym przy pomocy sprężyny lub drutu do kolby. Do korka dolutowana jest rurka szklana, zanurzona na metr w wysokim cylindrze z wodą. Rozpuszczanie platyny w wodzie królewskiej jest prowadzone pod nadciśnieniem słupa wody wysokości 1 metra. Mieszaninę ogrzewamy do rozpuszczenia się platyny, co trwa od kilku do kilkunastu godzin. W miarę potrzeby dodajemy więcej wody królewskiej. Po rozpuszczeniu platyny rozcieńczamy roztwór w kolbie równą ilością wody, sączymy go i odparowujemy na łaźni wodnej do sucha, dodając za każdym razem stężonego kwasu solnego, aż roztwór nie zawiera kwasu azotowego. W końcu zagęszczamy roztwór do konsystencji syropu i wstawiamy do lodówki w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Krystalizuje kwas chloroplatynowy, który odsączamy przez lejek ze szkłem porowatym, wyciskamy i suszymy w próżni w eksykatorze.



Rys. 232. Otrzymywanie chlorku platynowego

Jeśli platyna zawiera iryd, to po rozpuszczeniu jej w wodzie królewskiej alkalizujemy roztwór węglanem sodowym, dodajemy nadmiar mrówczanu sodowego, ogrzewamy, sączymy i przemywamy czarny osad platyny z irydem. Osad suszymy w temp. 100°, prażymy w tyglu na dmuchawce, rozpuszczamy w wodzie królewskiej i odsączamy od osadu irydu. Przesącz nasycamy chlorem, zagęszczamy na syrop i krystalizujemy kwas chloroplatynowy.

Otrzymywanie (II)

$$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O$$

12 g kwasu chloroplatynowego krystalicznego (lub odparowanej do sucha pozostałości po rozpuszczeniu platyny w wodzie królewskiej) umieszczamy w czółenkach porcelanowych w rurze ze szkla trudno topliwego i przepuszczamy przez rurę strumień suchego chloru. Rurę podgrzewamy elektrycznie, najpierw do temp. 70° w celu stopienia kwasu chloroplatynowego i wydalenia z niego wody, a potem powoli podgrzewamy do temp. 115°, aż ustanie wydalanie wody z preparatu; z kolei podgrzewamy do temp. 275° przez dwie godziny i utrzymujemy w tej temperaturze rurę przez pół godziny. Rurę na-

stępnie ochładzamy do temp. 150°, po czym wyjmujemy gorący proszek, rozcieramy go i znów ogrzewamy w temp. 275° przez pół godziny w strumieniu suchego chloru. Rurę ochładzamy do temp. 150°, wyjmujemy bezwodny chlorek platynowy, proszkujemy go i natychmiast umieszczamy w szczelnym naczyniu. Wydajność 7,4 g.

Analiza. 0,2 g krystalicznego kwasu chloroplatynowego prażymy w tyglu. Pozostałość (platyna) powinna ważyć 37,64% wagi próbki; nie powinna zawierać ciał rozpuszczalnych w kwasie azotowym.

Kwas chloroplatynowy i chlorek platynowy powinny rozpuszczać się bez osadów w wodzie, etanolu i eterze. Roztwory tych soli nie powinny zawierać azotanów (brunatny pierścień z $FeSO_4$ i H_2SO_4).

Gęstość wodnych roztworów $PtCl_4$ w temp. 20°

% $PtCl_4$	Gęstość	% $PtCl_4$	Gęstość	% $PtCl_4$	Gęstość	% $PtCl_4$	Gęstość
1	1,009	13	1,130	25	1,285	38	1,500
2	1,018	14	1,141	26	1,300	39	1,523
3	1,027	15	1,153	27	1,315	40	1,546
4	1,036	16	1,165	28	1,330	41	1,568
5	1,046	17	1,176	29	1,346	42	1,591
6	1,056	18	1,188	30	1,362	43	1,615
7	1,066	19	1,201	31	1,378	44	1,641
8	1,076	20	1,214	32	1,395	45	1,666
9	1,086	21	1,227	33	1,413	46	1,688
10	1,097	22	1,242	34	1,431	47	1,712
11	1,108	23	1,256	35	1,450	48	1,736
12	1,119	24	1,270	36	1,469	49	1,760
				37	1,488	50	1,785

517. Platynochlorek sodowy *(Natrium platinochloratum)*

$$Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$$

$$M = 562{,}06$$

Własności. Tworzy czerwone kryształy; gęstość 2,5. Rozpuszcza się w wodzie i etanolu; nie rozpuszcza się w eterze. W temp. 100° traci wodę krystalizacyjną.

Otrzymywanie

$$H_2PtCl_6 + 2NaCl \longrightarrow Na_2PtCl_6 + 2HCl$$

Odparowujemy do sucha 10 g krystalicznego kwasu chloroplatynowego, i 2,26 g chlorku sodowego rozpuszczonego w 20 ml wody. Sól tę można oczyścić przez krystalizację z etanolu. Wydajność 10,8 g. Zawartość platyny 34,7%.

518. Platynochlorek potasowy *(Kalium platinochloratum)*

K_2PtCl_6

$M = 486{,}17$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 3,499. Trudno rozpuszcza się w wodzie; nie rozpuszcza się w etanolu i eterze. Rozkłada się przy ogrzaniu do temp. 250°.

Otrzymywanie

$$H_2PtCl_6 + 2KCl \longrightarrow K_2PtCl_6 + 2HCl$$

5 g krystalicznego kwasu chloroplatynowego rozpuszczamy w 50 ml wody. Do roztworu tego dodajemy, mieszając, roztwór 1,6 g chlorku potasowego w 15 ml wody. Powstaje żółty osad. Do roztworu tego dodajemy 65 ml alkoholu i odstawiamy na 15 minut; osad odsączamy i przemywamy go dwukrotnie (po 25 ml) 50%-owym alkoholem, 25 ml 95%-owego alkoholu i trzykrotnie (po 20 ml) eterem, po czym suszymy na powietrzu.

519. Platynochlorek amonowy *(Ammonium platinochloratum)*

$(NH_4)_2PtCl_6$

$M = 444{,}05$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 3,065. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Trudno rozpuszcza się w wodzie; nie rozpuszcza się w etanolu i eterze.

Otrzymywanie

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2HCl$$

Do roztworu kwasu chloroplatynowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 10 g platyny w wodzie królewskiej (nie zawierającego kwasu azotowego) o objętości 20 ml, dodajemy 11 g czystego chlorku amonowego. Roztwór ogrzewamy do wrzenia, odstawiamy na godzinę i dodajemy 50 ml alkoholu. Po upływie doby odsączamy wydzielone kryształy i przemywamy je 100 ml 80%-owego etanolu, 95%-owym etanolem, eterem i suszymy.

520. Pallad *(Palladium)* Pd

$A = 106{,}7$

Własności. Jest to srebrzystobiały, krystaliczny metal o gęstości 11,4. Topi się w temp. 1555°. Wrze powyżej 2200°. Rozpuszcza się w wodzie kró-

lewskiej, gorących kwasach azotowym i siarkowym; rozdrobniony rozpuszcza się również w kwasie solnym.

Czerń palladowa

$$PdCl_2 + 2NaOH + HCO_2H \longrightarrow Pd + 2NaCl + 2H_2O + CO_2$$

21,36 g krystalicznego chlorku palladawego (otrzymanego z 10,67 g palładu) rozpuszczamy w 428 ml wody, sączymy i ogrzewamy do temp. 80°, po czym neutralizujemy 20%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Do roztworu tego dodajemy 2,5 g 80%-owego kwasu mrówkowego, słabo alkalizujemy NaOH, dodajemy 2,5 g kwasu mrówkowego i gotujemy przez pół godziny. Wytrąca się czerń palladowa, którą odsączamy, przemywamy wrzącą wodą i suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym i wodorotlenkiem potasowym.

Azbest palladowany

(I) 1 g palladu rozpuszczamy w wodzie królewskiej i po przesączeniu odparowujemy do sucha na łaźni wodnej, po czym rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody i dodajemy po 5—6 ml nasyconych roztworów wodnych mrówczanu sodowego i węglanu sodowego, aby roztwór miał odczyn silnie alkaliczny. Następnie dodajemy 1 g postrzępionego oczyszczonego azbestu, mieszamy i suszymy na łaźni wodnej, po czym ogrzewamy w temp. 100°, aż azbest sczernieje. Azbest przemywamy gorącą wodą i suszymy. Zawiera on 50% palladu.

(II) 17 g krystalicznego chlorku palladawego rozpuszczamy w 50 ml wody, sączymy i mieszamy ze 100 g postrzępionego azbestu (wygotowanego w kwasie azotowym i wodzie), a następnie słabo alkalizujemy 20%-owym wodorotlenkiem sodowym, dokładnie przy tym mieszając. Do roztworu z azbestem dodajemy około 10 g mrówczanu sodowego, rozpuszczonego w 30 ml wody, mieszamy i odparowujemy do sucha w temp. 100°. Azbest ciemnieje z powodu osadzenia się w nim palladu. Przemywamy go wrzącą wodą i suszymy w temp. 100°.

Palladowany siarczan barowy

(I) $$2PdCl_2 + 4NaOH + HCOH \longrightarrow 2Pd + 4NaCl + 3H_2O + CO_2$$

8,2 g bezwodnego chlorku palladawego, 10 ml stężonego kwasu solnego i 50 ml wody gotujemy przez dwie godziny, aby otrzymać przezroczysty roztwór, który dodajemy do zawiesiny siarczanu barowego, otrzymanej przez wlanie 190 ml 6n kwasu siarkowego do mieszanego, gorącego (80°) roztworu 136 g krystalicznego wodorotlenku barowego w 1200 ml wody. Mieszaninę z lekka zakwaszamy kwasem siarkowym (na lakmus). Następnie dodajemy

8 ml 37%-owego aldehydu mrówkowego do gorącej mieszanej zawiesiny siarczanu barowego i z lekka alkalizujemy 30%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Osad ciemnieje. Zawiesinę ogrzewamy i mieszamy jeszcze 5 minut. Otrzymany osad przemywamy dokładnie wodą przez dekantację, odsączamy przez lejek ze szkłem porowatym, przemywamy wodą i suszymy w temp. 80°. Otrzymujemy 96—100 g 5%-owego palladowanego siarczanu barowego.

(II). Mieszamy 20 g siarczanu barowego (wytrąconego na gorąco) z 400 ml wody i dodajemy 1,7 g chlorku palladawego (z 1 g palladu) rozpuszczonego w 50 ml rozcieńczonego kwasu solnego. Do mieszanej zawiesiny dodajemy 1—2 ml 40%-owego aldehydu mrówkowego i alkalizujemy słabo 30%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Roztwór ogrzewamy, mieszając, na łaźni wodnej, aż siarczan barowy stanie się szary. Osad przemywamy dokładnie przez dekantację, odsączamy, przemywamy wrzącą wodą i suszymy w temperaturze 80—100°. Siarczan barowy zawiera 5% palladu.

Palladowany węglan wapniowy

(I) Gotujemy przez dwie godziny 4,1 g bezwodnego chlorku palladawego z 4,1 ml stężonego kwasu solnego i 25 ml wody, aż powstanie przeźroczysty roztwór, który wlewamy do szybko mieszanej zawiesiny 46,5 g osadzonego węglanu wapniowego w 600 ml gorącej (80°) wody. Do mieszaniny tej, przy ciągłym mieszaniu i ogrzewaniu, dodajemy 4 ml 37%-owego aldehydu mrówkowego i słabo alkalizujemy 30%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Osad ciemnieje. Roztwór mieszamy jeszcze przez 10 minut w temp. 80° i przemywamy osad przez dekantację wodą, odsączamy i suszymy w temp. 80°. Wydajność 48—49 g preparatu zawierającego 5% palladu.

Palladowany węgiel

(I) Zawieszamy 41,5 g węgla aktywnego, dokładnie przemytego kwasem azotowym i wodą, w 600 ml wody. Zawiesinę mieszamy mechanicznie, ogrzewając w temp. 80°. Następnie dodajemy roztwór 4,1 g bezwodnego chlorku palladawego w 10 ml stężonego kwasu solnego i 25 ml wody, po czym 4 ml 37%-owego aldehydu mrówkowego i alkalizujemy (na lakmus) 30%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór mieszamy i ogrzewamy jeszcze 5—10 minut. Węgiel palladowany zawierający 5% palladu odsączamy i przemywamy dziesięć razy (po 125 ml) wodą, a następnie suszymy i przechowujemy w szczelnym zamkniętym naczyniu. Wydajność 46 g.

(II). Dodajemy roztwór 2,1 g bezwodnego chlorku palladawego w 1,5 ml stężonego kwasu solnego i 10 ml wody do roztworu 44 g krystalicznego octanu sodowego w 125 ml wody. Do mieszaniny tej dodajemy 11,5 g węgla aktywowanego przemytego kwasem azotowym i wodą. Zawiesinę umieszczamy w butelce z grubego szkła, zamykamy korkiem, opróżniamy z powietrza, napełniamy wodorem pod nadciśnieniem 1,1 atmosfery i wytrząsamy 2—5 godzin, aż prze-

stanie absorbować wodór. Osad węgla odsączamy, przemywamy pięć razy (po 100 ml) wodą i suszymy w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym w próżni. Osad węgla zawierającego 10% palladu przechowujemy w szczelnie zamkniętym naczyniu. Wydajność 12—12,5 g.

Węgiel z chlorkiem palladawym

Rozpuszczamy, gotując dwie godziny, 4,1 g bezwodnego chlorku palladawego z 10 ml stężonego kwasu solnego i 28 ml wody, po czym dodajemy 70 ml wody. W parownicy porcelanowej roztwór ten mieszamy dokładnie z 46 g węgla aktywnego, przemytego uprzednio kwasem azotowym i wodą. Mieszaninę odparowujemy na łaźni wodnej, suszymy w temp. 100° i proszkujemy. Otrzymujemy 49 g węgla z chlorkiem palladawym. Katalizator ten jest trwały przy przechowywaniu. Bezpośrednio przed reakcją, redukujemy go w rozpuszczalniku, wytrząsając z wodorem pod nadciśnieniem 1—3 atmosfer w temperaturze pokojowej. Powstaje wówczas węgiel zawierający 5% palladu.

Węgiel z tlenkiem palladawym

2,5 g palladu rozpuszczamy na gorąco w ilości około 60 ml wody królewskiej, sączymy powstały roztwór i odparowujemy do sucha, a pozostałość rozpuszczamy w 30 ml wody zakwaszonej kwasem solnym. Roztwór wkraplamy do szybko mieszanej zawiesiny 50 g węgla aktywnego (wygotowanego w stężonym kwasie solnym i wodzie) w 230 ml wody destylowanej ogrzanej do temp. 80°. Po wkropleniu chlorku palladawego do gorącej mieszanej zawiesiny wkraplamy 10%-owy wodny roztwór wodorotlenku sodowego tak długo, aż roztwór ma odczyn zasadowy i przesącz nie ciemnieje po dodaniu formaliny (nie zawiera palladu). Osad odsączamy, przemywamy dokładnie wodą do otrzymania obojętnych przesączów, suszymy w temp. 110° i proszkujemy. Otrzymujemy 48—49 g katalizatora, który przed samą reakcją redukujemy wodorem pod nadciśnieniem. Zawiera wówczas 5% palladu osadzonego na węglu.

Pallad koloidalny

Rozpuszczamy 4 g protalbinianu sodowego w 100 ml wody i dodajemy do roztworu tego wodnego roztworu (przesączonego) 3,2 g bezwodnego chlorku palladawego (2 g palladu) w 50 ml wody z kwasem solnym. Roztwór z lekka alkalizujemy 20%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Do przezroczystego, brunatnego roztworu wkraplamy powoli, szybko mieszając, 40%-owy hydrat hydrazyny. Roztwór czernieje i wydziela się z niego azot. Gdy nie tworzy się więcej palladu, ciecz odstawiamy na trzy godziny, a następnie umieszczamy ją w dializatorze i dializujemy do przepływającej wody, aby usunąć sole. Odparowujemy w próżni w temp. 60—70° do małej objętości i suszymy pozostałość w eksykatorze w próżni nad kwasem siarkowym. Pozostaje ciemny proszek palladu koloidalnego rozpuszczalny w wodzie.

521. Tlenek palladawy *(Palladium oxydatum)* PdO

$M = 122{,}70$

Własności. Jest to czarny proszek o gęstości 8,31. Rozkłada się przy ogrzaniu w temp. 750°. Nie rozpuszcza się w wodzie; trudno rozpuszcza się w gorących kwasach.

Otrzymywanie

$$PdCl_2 + 2NaNO_3 \longrightarrow PdO + 2NaCl + N_2O_3 + O_2$$

Rozpuszczamy 4,4 g palladu w wodzie królewskiej na gorąco. Do roztworu tego dodajemy 110 g sproszkowanego azotanu sodowego i nieco wody, aby po wymieszaniu utworzyła się gęsta papka. Mieszaninę podgrzewamy do temp. 270—280° do stopienia się. Stop mieszamy i pogrzewamy nieco silniej (370°), aż przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu. Ogółem ogrzewamy stop przez pół godziny. Po ochłodzeniu rozpuszczamy go w 200 ml gorącej wody, odsączamy czarny osad tlenku palladawego i wymywamy 1%-owym roztworem azotanu sodowego, do odbarwienia się przesączu. Przesącz zabarwiony zawiera pallad, który regenerujemy przez ogrzewanie zalkalizowanego roztworu aldehydu mrówkowego, który strąca metaliczny pallad. Osad przemywamy wodą i suszymy w eksykatorze w próżni. Wydajność 4,4—4,8 g.

522. Chlorek palladawy *(Palladium chloratum)* $PdCl_2 \cdot 2H_2O$

$M = 213{,}65$

Własności. Tworzy brunatne, higroskopijne kryształy. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się w wodzie, kwasie solnym i acetonie. Suszony w strumieniu suchego powietrza przechodzi w sól bezwodną $PdCl_2$ ($M = 177{,}61$); tworzy czerwonobrunatne, higroskopijne kryształy, rozkładające się przy ogrzaniu do temp. 500°, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w kwasie solnym i acetonie.

Otrzymywanie

$$Pd + Cl_2 \longrightarrow PdCl_2$$

W parownicy porcelanowej rozpuszczamy skrawki palladu na gorąco w wodzie królewskiej; wodę królewską dodajemy małymi porcjami. Otrzymany roztwór sączymy i odparowujemy kilkakrotnie do sucha, dodając za każdym razem kwasu solnego, aż próbka preparatu nie wykazuje obecności kwasu azotowego. Roztwór zagęszczamy następnie do konsystencji syropu i odstawiamy w eksykatorze nad wapnem palonym do krystalizacji. Kryształy odsączamy i suszymy w eksykatorze.

Dwuwodny chlorek palladawy ogrzewamy w rurze szklanej w temp. 120—150° w strumieniu suchego powietrza. Po usunięciu wody pozostaje bezwodny chlorek palladawy.

523. Czterotlenek osmu *(Osmium tetraoxydatum)* OsO_4

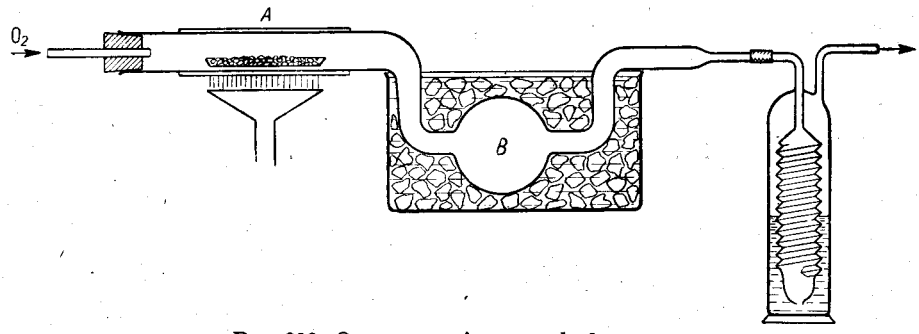
$M = 254{,}80$

Własności. Tworzy bezbarwne trujące kryształy o woni chloru; gęstość 4,906. Topi się w temp. 39,5°. Wrze w temp. 130°. Sublimuje już powyżej 100°. Rozpuszcza się łatwo w czterochlorku węgla, w etanolu, eterze, amoniaku, tlenochlorku fosforu oraz w wodzie (w 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 5,07 g tego związku, w 25° — 6,23 g).

Otrzymywanie

$$Os + 2O_2 \longrightarrow OsO_4$$

Sproszkowany osm umieszczamy w części rurki *A* ze szkła trudno topliwego (rys. 233). Część rurki *B* ochładzamy lodem z solą. Przez rurkę przepusz-



Rys. 233. Otrzymywanie czterotlenku osmu

czamy strumień suchego tlenu. Tlen uchodzący z rurki przepuszczamy przez małą płuczkę ze stężonym amoniakiem (lub z 20%-owym wodorotlenkiem potasowym) tak, aby zaabsorbować ślady czterotlenku osmu porywanego przez tlen. Rurkę *A* następnie silnie podgrzewamy. Osm spala się w tlenie i lotny czterotlenek osmu kondensuje się w rurce *B*. Po zupełnym zużyciu osmu rurkę *B*, zawierającą krystaliczny czterotlenek osmu, zatapiamy z obu stron i przechowujemy go w zatopionej rurce. Ślady osmu zaabsorbowane w płuczce możemy zregenerować przez odparowanie cieczy do sucha z nadmiarem amoniaku i sody oraz przez stopienie pozostałości w tyglu porcelanowym. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w wodzie i odsączamy, po czym przemywamy osad osmu.

Czterotlenek osmu możemy otrzymać również ze stopu osmu z irydem. 6 g tego stopu mieszamy z 1 g azotanu sodowego i stapiamy w tyglu kwarco-

wym w czerwonym żarze, aż znikną części metaliczne. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w równej ilości wrzącej wody i neutralizujemy otrzymany płyn 50%-owym kwasem siarkowym i ogrzewamy w małej retorcie połączonej z odbieralnikiem. W odbieralniku zbierają się kryształy czterotlenku osmu obok nasyconego roztworu wodnego tego ciała. Kryształy odsączamy i suszymy w eksykatorze, przesącz po dodaniu amoniaku przerabiamy na metaliczny osm.

524. Dwutlenek tytanu *(Titanium bioxydatum)* TiO_2

$M = 79{,}90$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstościach: 3,84 (anataz), 4,17 (brukit), 4,26 (rutyl). Topi się w temp. 2930°. Nie rozpuszcza się w wodzie i kwasach; rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków potasowców i kwasie siarkowym.

Związek ten tworzy połączenie uwodnione $TiO_2 \cdot 2H_2O$; traci ono wodę po ogrzaniu; nieznacznie rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie

$$TiO_2 + K_2CO_3 \longrightarrow K_2TiO_3 + CO_2; \quad K_2TiO_3 + 6HF \longrightarrow K_2TiF_6 + 3H_2O$$

$$K_2TiF_6 + 4NH_4OH \longrightarrow H_2TiO_3\downarrow + 2KF + 4NH_4F + H_2O$$

$$H_2TiO_3 \longrightarrow TiO_2 + H_2O$$

50 g sproszkowanego rutylu i 100 g węglanu potasowego mieszamy i stapiamy w tyglu, mieszając, aż stop stanie się jednorodny i przezroczysty. Po ochłodzeniu stop proszkujemy i w parownicy platynowej zadajemy go małym nadmiarem 20—30%-owego kwasu fluorowodorowego, po czym ogrzewamy. Roztwór następnie zobojętniamy wodorotlenkiem potasowym i ogrzewamy do wrzenia, aż rozpuści się wytworzony osad fluorku tytanowo-potasowego. Gorący roztwór sączymy i wstawiamy go do lodówki do krystalizacji. Po krystalizacji odsączamy wydzielony fluorek tytanowo-potasowy $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, przemywamy go nieco zimną wodą i oczyszczamy przez krystalizację z wody. Z gorącego roztworu tej soli strącamy mocnym amoniakiem biały kwas tytanowy, który odsączamy, przemywamy wodą i prażymy w tyglu porcelanowym. Pozostaje biały dwutlenek tytanu. Kwas tytanowy odwodniony w strumieniu powietrza w temp. 300—400° używany jest jako katalizator.

525. Trójchlorek tytanu *(Titanium trichloratum)* $TiCl_3$

$M = 154{,}27$

Własności. Tworzy ciemnofioletowe, higroskopijne kryształy. Rozkłada się w temp. 440°. Rozpuszcza się dobrze w wodzie, etanolu, kwasie solnym, nie rozpuszcza się w eterze.

Otrzymywanie (I)

$$2TiCl_4 \longrightarrow 2TiCl_3 + Cl_2$$

10%-owy wodny roztwór chlorku tytanowego zakwaszamy kwasem solnym i wlewamy do szklanej zlewki. W roztworze tym umieszczamy anodę (blachę ołowianą). Otacza ona małą diafragmę z porowatej porcelany wypełnioną 10%-owym kwasem solnym. W kwasie tym umieszczona jest katoda grafitowa (lub z węgla retortowego). Roztwór elektrolizujemy prądem o napięciu 5—8 woltów i gęstości 0,05—0,1 ampera na cm^2 anody. Na zredukowanie 189,7 g $TiCl_4$ zużywamy teoretycznie około 271 amperogodzin elektryczności. Otrzymany roztwór używamy do syntez. Po zagęszczeniu roztworu i nasyceniu go HCl (chłodząc lodem z solą) wytrącają się kryształy $TiCl_3 \cdot 6H_2O$.

Otrzymywanie (II)

$$2TiCl_4 + Sn \longrightarrow 2TiCl_3 + SnCl_2$$

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło umieszczamy roztwór 10—20%-owego chlorku tytanowego w rozcieńczonym kwasie solnym, dodajemy do niego sproszkowaną cynę i puszczamy w ruch mieszadło. Cynę dodajemy dopóty, dopóki roztwór będzie silnie fioletowiał; po kilku godzinach sączymy z osadu nadmiar cyny.

Z przesączu strącamy cynę siarkowodorem. Odsączamy osad siarczku cynawego od fioletowego roztworu, wygotowujemy siarkowodór i odsączamy od śladów siarki. Do redukcji chlorku tytanowego do trójchlorku tytanu można też używać pyłu cynkowego. Roztwór po odsączeniu zawiera również chlorek cynkowy, który nie przeszkadza w większości reakcji, do których używamy trójchlorku tytanu.

Otrzymywanie (III)

$$3TiCl_4 + Sb \longrightarrow 3TiCl_3 + SbCl_3$$

Do reakcji tej używamy antymonu otrzymanego z roztworu trójchlorku antymonu ($d = 1{,}265$) przez wytrącenie pyłem cynkowym. Otrzymany antymon wymywany parokrotnie 0,1n kwasem solnym do usunięcia cynku, a następnie alkoholem, eterem. Antymon ten suszymy w strumieniu CO_2.

W zatopionej szklanej rurze ogrzewamy przez 5 godzin w temp. 340° 12 g tego antymonu z 56 g świeżo przedestylowanego czterochlorku tytanu. Po ochłodzeniu zawartość rury przelewamy do kolby o trzech szyjkach i w atmosferze CO_2 mieszamy mechanicznie dodając nadmiar czterochlorku węgla, który rozpuszcza $TiCl_4$. Następnie ciągle w atmosferze CO_2 odsączamy fioletowy osad $TiCl_3$ od płynu i przemywamy go parokrotnie CCl_4. Tą samą me-

todą usuwamy z osadu $SbCl_3$ wymywając go suchym eterem. Po odsączeniu z osadu odpędzamy ślady eteru ogrzewając go w kolbie na łaźni wodnej w strumieniu suchego dwutlenku węgla. Otrzymany fioletowy proszek $TiCl_3$ zatapiamy od razu w ampułkach w atmosferze CO_2, ponieważ tlen powietrza rozkłada go.

Analiza. Trójchlorek tytanu oznaczamy w roztworach wodnych przez miareczkowanie siarczanem żelazawo-amonowym do odbarwienia. 1 ml 0,1n $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ odpowiada 15,427 mg $TiCl_3$.

526. Siarczan tytanawy *(Titanium sulfuricum oxydulatum)* $Ti_2(SO_4)_3$

$M = 383{,}98$

Własności. Tworzy zielone higroskopijne kryształy. Nie rozpuszcza się w wodzie, etanolu i eterze; rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach.

Otrzymywanie

$$4OTiSO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O + O_2$$

60 g kwasu tytanowego H_2TiO_3 chłodzimy i mieszamy z 90 ml stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę odstawiamy na osiem godzin a następnie mieszamy i ogrzewamy ją do temp. 150°, do otrzymania przezroczystej cieczy. Po ochłodzeniu mieszamy ją z 250 ml zimnej wody i umieszczamy w szklanej zlewce. W zlewce umieszczamy anodę z dziurkowanej blachy ołowianej, wewnątrz której wstawiamy diafragmę z porowatej porcelany wypełnioną 20%-owym kwasem siarkowym; w kwasie siarkowym umieszczamy katodę z blachy ołowianej. Roztwór elektrolizujemy prądem o gęstości 1—4 amperów na cm^2 katody, i o napięciu kilku woltów. Podczas elektrolizy zlewkę chłodzimy lodem tak, aby temperatura zawartości zlewki wynosiła 15—25°. Zlewkę można również chłodzić wodą z kranu, jeśli jako anodę użyjemy wężownicy z rurki ołowianej, przez którą płynie prąd wody wodociągowej.

Podczas elektrolizy żółtawy roztwór siarczanu tytanylowego brunatnieje, następnie przybiera zabarwienie purpurowe i w końcu niebieskofioletowe; roztwór staje się wtedy przezroczysty. Redukcja wówczas jest skończona; 90% siarczanu tytanylu uległo redukcji do siarczanu tytanawego. Jeśli redukcję prowadzimy z 10%-owym roztworem dwutlenku tytanu w kwasie siarkowym i wodzie tak, że roztwór zawiera 50% wolnego kwasu siarkowego, to na dno naczynia opadają fioletowe kryształy $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$, które możemy odsączyć po skończonej elektrolizie.

Analiza. Zawartość siarczanu tytanawego w roztworze oznaczamy manganometrycznie. Próbkę roztworu wlewamy do nadmiaru 0,1n $KMnO_4$ i zakwaszamy kwasem siarkowym, po czym miareczkujemy nadmiar nadmanganianu 0,1n $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 19,199 mg siarczanu tytanawego.

527. Chlorek tytanowy *(Titanium tetrachloratum)* $TiCl_4$

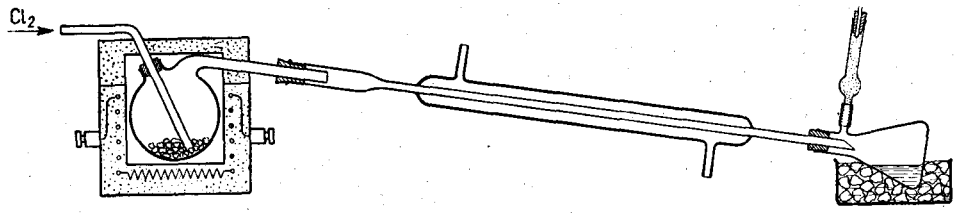
$M = 189{,}73$

Własności. Jest to bezbarwna ciecz dymiąca na powietrzu; gęstość 1,726; współczynnik załamania światła 1,61. Krzepnie na krystaliczną masę w temp. —30°. Wrze pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 136,4°. Rozpuszcza się w zimnej wodzie; w wodzie gorącej rozkłada się z wydzieleniem kwasu tytanowego. Rozpuszcza się w alkoholu i rozcieńczonym kwasie solnym. Ze stężonym kwasem solnym tworzy H_2TiCl_6.

Otrzymywanie

$$TiO_2 + 2C + 4Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2COCl_2$$

160 g suchego kwasu tytanowego mieszamy z 40—80 g sadzy i 0,25 g MnO_2 dodając nieco oleju, aby powstała gęsta masa o konsystencji kitu, z której robimy kulki wielkości orzechów laskowych, posypujemy je węglem drzewnym



Rys. 234. Otrzymywanie chlorku tytanowego

i prażymy w tyglu porcelanowym. Po ochłodzeniu kulki dajemy do porcelanowej retorty z tubusem (rys. 234), umieszczonej w piecu elektrycznym (1000°). Tubus retorty zamykamy korkiem z azbestu i szkła wodnego z osadzoną w nim rurką porcelanową służącą do doprowadzania suchego chloru. Wylot retorty łączymy z długą chłodnicą połączoną z kolei z odbieralnikiem chłodzonym lodem z solą. Rurkę odpływową odbieralnika (kolbki destylacyjnej) zabezpieczamy od wilgoci powietrza rurką z chlorkiem wapnia. Retortę silnie prażymy w piecu elektrycznym i przepuszczamy przez nią dość szybki strumień suchego chloru. W odbieralniku gromadzi się chlorek tytanowy zabarwiony od chloru na żółto. Gdy chlorek nie gromadzi się dalej reakcję przerywamy.

Otrzymany produkt oczyszczamy od chloru przez wytrząsanie z rtęcią i przez destylację znad rtęci w aparacie destylacyjnym o szklanych szlifach. Ślady zanieczyszczeń usuwamy również przez wytrząsanie z amalgamatem sodowym po ogrzaniu do temp. 48° i przez ponowną destylację, zbierając frakcję wrzącą między 134° a 137°. Wydajność 210 g.

Analiza. Próbkę chlorku tytanowego dajemy do wody, zakwaszamy kwasem azotowym, po czym oznaczamy w niej chlor argentometrycznie. 1 ml 0,1n $AgNO_3$ odpowiada 4,7432 mg $TiCl_4$.

528. Dwutlenek cyrkonu *(Zirconium bioxydatum)* ZrO_2

$M = 123{,}22$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 5,49—5,73. Topi się w temp. 2700°. Wrze w temp. 4300°(?). Nie rozpuszcza się w wodzie: rozpuszcza się w kwasie fluorowodorowym i kwasie siarkowym. Związek ten występuje również w postaci uwodnionej jako wodorotlenek cyrkonowy $Zr(OH)_4$ o $M = 159{,}25$; jest to biały, galaretowaty, bezpostaciowy proszek o gęstości 3,25, nieznacznie tylko rozpuszczalny w wodzie (0,02%), nierozpuszczalny w etanolu i roztworach wodorotlenków potasowców, rozpuszczalny w kwasach.

Otrzymywanie

$$ZrSiO_3 + 2KOH + O \longrightarrow ZrO_2 + K_2SiO_3 + H_2O$$

$$ZrO_2 + 4HCl \longrightarrow ZrCl_4 + 2H_2O$$

$$ZrCl_4 + 4NH_4OH \longrightarrow Zr(OH)_4 + 4NH_4Cl$$

$$Zr(OH)_4 \longrightarrow ZrO_2 + 2H_2O$$

100 g sproszkowanego cyrkonu (minerału) topimy w tyglu niklowym (lub srebrnym) z 400—500 g wodorotlenku potasowego (lub 400 g bezwodnego węglanu sodowego) i 50 g azotanu sodowego. Otrzymaną masę topimy w temperaturze czerwonego żaru przez 45 minut, aż stop się stanie przezroczysty i jednolity. Następnie wylewamy go na płytę i proszkujemy go po ochłodzeniu, po czym rozpuszczamy, mieszając, w zimnej wodzie. Pozostaje osad dwutlenku cyrkonu, który odsączamy i przemywamy dokładnie wodą, rozpuszczamy w nadmiarze gorącego, stężonego kwasu solnego, sączymy, a przesącz odparowujemy na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość rozpuszczamy w 10%-owym kwasie solnym i sączymy powstały roztwór. Z przesączu wytrącamy na gorąco mocnym roztworem amoniaku (roztwór powinien mieć odczyn silnie zasadowy) galaretowaty wodorotlenek cyrkonowy. Roztwór z osadem gotujemy, odsączamy osad, przemywamy go wrzącą wodą i prażymy w tyglu do stałej wagi. Otrzymujemy czysty dwutlenek cyrkonu. Jako katalizator używany jest dwutlenek cyrkonu, otrzymany z wodorotlenku cyrkonowego przez ogrzewanie w temp. 300—400°.

Jeżeli użyty cyrkon (minerał) zawierał żelazo, to otrzymany osad dwutlenku cyrkonu ogrzewamy przez kilka godzin z nadmiarem stężonego roztworu kwasu szczawiowego. Po ochłodzeniu odsączamy trudno rozpuszczalny w wodzie szczawian cyrkonowy, przemywamy go wrzącą wodą, suszymy i prażymy w tyglu porcelanowym. Pozostałość rozpuszczamy w wodzie królewskiej na gorąco, sączymy i z przesączu wytrącamy na gorąco stężonym amoniakiem wodorotlenek cyrkonowy.

529. Chlorek cyrkonowy *(Zirconium tetrachloratum)* $ZrCl_4$

$M = 233{,}05$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,8. Sublimuje w temp. 300°. Rozpuszcza się w zimnej wodzie; pod upływem wody gorącej rozkłada się z wydzieleniem $ZrOCl_2$; rozpuszcza się w alkoholu i eterze.

Otrzymywanie (I)

$$Zr(OH)_4 + 4HCl \longrightarrow ZrCl_4 + 4H_2O$$

Wodorotlenek cyrkonowy lub dwutlenek cyrkonu rozpuszczamy na gorąco w stężonym kwasie solnym, sączymy i odparowujemy do sucha; pozostałość $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ krystalizujemy z gorącego kwasu solnego. Otrzymane kryształy można oczyścić przez sublimację, prażąc je w rurze szklanej w strumieniu suchego chlorowodoru.

Otrzymywanie (II)

$$ZrC + 2Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4 + C$$

Sproszkowany surowy węglik cyrkonu (lub dwutlenek cyrkonu zmieszany z węglem w stosunku 1:4) umieszczamy w czółenku porcelanowym i prażymy w rurze porcelanowej (w temp. 500—700°) w strumieniu suchego chloru (lub $Cl_2 + CCl_4$). Tworzący się bezwodny chlorek cyrkonowy sublimuje z gorącej rury do odbieralnika szklanego, połączonego z nią. W czółenku pozostaje węgiel.

Węglik cyrkonu otrzymuje się przez prażenie w piecu elektrycznym mieszaniny 20 części dwutlenku cyrkonu (lub minerału cyrkonu) z 12 cz. tlenku wapniowego i 7 cz. sproszkowanego węgla drzewnego.

Analiza. Chlorek cyrkonowy oznaczamy argentometrycznie. Rozpuszczamy go mianowicie w rozcieńczonym kwasie azotowym i oznaczamy w roztworze chlor metodą Volharda.

530. Siarczan talawy *(Thalium sulfuricum)* Tl_2SO_4

$M = 505{,}84$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 6,77. Topi się w temp. 632°. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. W 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 4,87 g tej soli, w 100° — 15,57 g.

Otrzymywanie

$$2TlCl + H_2SO_4 \longrightarrow Tl_2SO_4 + 2HCl$$

Pył zbierający się po prażeniu pirytów zawierających tal lub szlam komorowy (przy otrzymywaniu kwasu siarkowego) wygotowujemy z wrzącą wodą,

dodając tlenku ołowiawego, aż płyn ma odczyn lekko alkaliczny i kilkakrotnie ekstrahujemy go wrzącą wodą. Otrzymane wyciągi wodne zagęszczamy i wytrącamy z nich tal jako nierozpuszczalny chlorek talawy, dodając roztworu chlorku sodowego lub kwasu solnego. Otrzymany osad przemywamy wodą zawierającą kwas solny, sączymy i suszymy. Chlorek talawy prażymy w parownicy porcelanowej z podwójną ilością stężonego kwasu siarkowego, aż zostanie usunięty chlorowodór oraz nadmiar kwasu siarkowego. Pozostałość rozpuszczamy w wodzie, nasycamy ten roztwór siarkowodorem i odsączamy osad (siarczki miedzi i ołowiu). Przesącz zagęszczamy do krystalizacji i po ochłodzeniu odsączamy surowy siarczan talawy.

Sól tę możemy oczyścić przez krystalizację z wody. Surowy siarczan talawy można również oczyścić metalicznym talem. Roztwór wodny siarczanu talawego elektrolizujemy prądem o napięciu 3,5 woltów i gęstości 1,3—1,5 ampera na dcm^2. Za katodę służy blacha miedziana, za anodę zaś — blacha platynowa. Po elektrolizie oddzielamy od elektrody wydzielony tal, wygotowujemy go w wodzie i rozpuszczamy na gorąco w stężonym H_2SO_4. Po zagęszczeniu przesączonego płynu krystalizuje siarczan talawy, który odsączamy, przemywamy zimną wodą i suszymy.

Rozpuszczalność siarczanu talawego w wodzie
[gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Tl_2SO_4	2,7	3,7	4,87	6,16	7,6	9,21	10,92	12,74	14,61	16,53	18,45

531. Węglan talawy *(Thalium carbonicum)* Tl_2CO_3

$M = 468{,}78$

Własności. Jest to bezbarwny, krystaliczny proszek; gęstość 7,11. Topi się w temp. 273°. Nie rozpuszcza się w etanolu, eterze i acetonie. W 100 ml wody w temp. 15,5° rozpuszcza się 4,03 g tej soli, w 100° — 27,2 g.

Otrzymywanie

$$Tl_2SO_4 + BaCO_3 \longrightarrow Tl_2CO_3 + BaSO_4$$

50 g siarczanu talawego i 24 g węglanu barowego gotujemy w 500 ml wody przez kilka godzin, aż próbka przesączu nie zawiera siarczanów. Roztwór sączymy, a osad wygotowujemy parokrotnie wodą. Przesącze zagęszczamy do krystalizacji. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy węglanu talawego i przemywamy je nieco zimną wodą. Związek ten rozpuszczamy we wrzącej wodzie, odbarwiamy gotując z węglem, sączymy i wytrącamy dodając alkoholu. Wytrącone kryształy przemywamy zimną wodą oraz alkoholem, po czym je suszymy.

532. Octan talawy *(Thalium aceticum)* TlO_2CCH_3

$M = 263{,}41$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 3,68. Topi się w temp. 110°. Dobrze rozpuszcza się w wodzie i etanolu.

Otrzymywanie

$$Tl_2CO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow 2TlOOCCH_3 + CO_2 + H_2O$$

47 g węglanu talawego rozpuszczamy na gorąco w nadmiarze (50—60 ml) 30%-owego kwasu octowego tak, aby roztwór miał odczyn kwaśny. Roztwór ten sączymy i zagęszczamy silnie do krystalizacji, odstawiamy na dobę w lodówce i odsączamy wydzielone kryształy.

Analiza. Sole talawe w roztworach wodnych można oznaczać podobnie jak sole srebra. Wytrącamy je nadmiarem 0,1n roztworu chlorku sodowego, odsączamy i przemywamy osad chlorku talawego; w przesączu miareczkujemy nadmiar chlorku sodowego 0,1n $AgNO_3$ wobec chromianu potasowego.

533. Pięciotlenek wanadu *(Vanadium pentaoxydatum)* V_2O_5

$M = 181{,}90$

Własności. Tworzy żółtoczerwone kryształy; gęstość 3,357. Topi się w temp. 690°. Rozkłada się przy ogrzaniu do temp. 1750°. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców. W 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 0,8 g tego związku.

Związek ten daje połączenie z wodą: kwas metawanadowy HVO_3 o $M = 99{,}96$. Jest to żółty proszek; rozpuszcza się w kwasach, amoniaku i roztworach wodorotlenków potasowców. Kwas ten przy ogrzaniu traci wodę i przechodzi w kwas pirowanadowy $H_4V_2O_7$ o $M = 217{,}93$. Jest to brunatny, bezpostaciowy proszek podobny z własności chemicznych do związku poprzedniego. Kwas pirowanadowy silniej ogrzany przechodzi w pięciotlenek wanadu.

Otrzymywanie (I)

$$2NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Metawanadynian amonowy ogrzewamy powoli (w temp. 500—550°) w tyglu kwarcowym (platynowym lub porcelanowym), aż przestanie wydzielać się para wodna oraz amoniak i powstanie ceglastobrunatna pozostałość. Pozostałość stapiamy i wlewamy do wody lub wylewamy na płytę i proszkujemy po ochłodzeniu. Bardziej czysty związek otrzymujemy przez zwilżenie nie stopionego pięciotlenku wanadu stężonym kwasem azotowym i prażenie go poniżej jego temperatury topliwości.

Otrzymywanie (II)

$$NH_4VO_3 + HCl \longrightarrow HVO_3 + NH_4Cl$$

Uwodniony pięciotlenek wanadu (kwas metawanadowy) otrzymujemy przez rozpuszczenie 20 g metawanadynianu amonowego i 8 g wodorotlenku sodowego w 200—400 ml wrzącej wody i przez wytrącenie brunatnego osadu, dodając do otrzymanego wrzącego roztworu stężonego kwasu solnego do kwaśnej reakcji. Po ochłodzeniu odsączamy i przemywamy wytrącony osad wodą oraz alkoholem, po czym suszymy go w temperaturze pokojowej. Związek ten prażony w tyglu traci wodę i przechodzi w pięciotlenek wanadu.

Azbest z pięciotlenkiem wanadu

Roztwór 10 g metawanadynianu amonowego w 200 ml wrzącej wody redukujemy dodając dwusiarczynu amonowego i zakwaszając kwasem siarkowym, aż do otrzymania niebieskiej barwy roztworu. Do roztworu tego dodajemy 40 g azbestu, gotujemy 15 minut, ochładzamy do temp. 40° i silnie alkalizujemy amoniakiem. Azbest sączymy, przemywamy i suszymy, po czym ogrzewamy, jak wyżej, z roztworem 10 g metawanadynianu amonowego niezredukowanego NH_4HSO_3. Azbest zabarwia się na kolor fioletowoniebieski. Azbest odsączamy, suszymy, rozrabniamy i prażymy w temp. 500—600°. W ten sposób możemy otrzymać azbest nawet o 50%-owej zawartości V_2O_5.

534. Metawanadynian amonowy *(Ammonium metavanadinicum)* NH_4VO_3

$M = 116{,}99$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,326. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Nie rozpuszcza się w etanolu, eterze i roztworze chlorku amonowego. W 100 ml wody w temp. 15° rozpuszcza się 0,52 g tej soli, w 96° — 6,95 g (przy częściowym jej rozpadzie).

Otrzymywanie (I)

Wanadynian amonowy otrzymywany jest na skalę przemysłową z rud wanadowych. Najczęściej otrzymuje się go z minerału wanadynitu $9PbO \cdot 3V_2O_5 \cdot PbCl_2$ za pomocą kilku metod.

Sproszkowany minerał stapiamy w tyglu z nadmiarem sody i węgla drzewnego. Otrzymany stop po sproszkowaniu jest ekstrahowany gorącą wodą. Do roztworu przechodzi ortowanadynian sodowy, w osadzie zaś pozostaje ołów. Roztwór jest neutralizowany kwasem solnym i sączony lub ogrzewany z nadmiarem tego kwasu i ponownie sączony (w celu wytrącenia krzemionki).

Z przesączu nadmiar roztworu chlorku amonowego wytrąca metawanadynian amonowy, który odsączamy i przemywamy wodą.

Sproszkowany wanadynit można rozpuścić w nadmiarze gorącego kwasu azotowego. Roztwór sączymy i osad przemywamy wodą. Przesącz po neutralizacji wodorotlenkiem sodowym pozbawiamy ołowiu siarczkiem sodowym lub amonowym. Po odsączeniu wytrącamy siarczek wanadawy siarkowodorem, kwasząc płyn kwasem solnym. Siarczek wanadawy stapiany z azotanem potasowym przechodzi w metawanadynian potasowy, który wyługowujemy ze stopu wrzącą wodą. Wyciąg ten po odsączeniu zadajemy nadmiarem nasyconego roztworu chlorku amonowego. Po ochłodzeniu odsączamy wytrącony metawanadynian amonowy i przemywamy go zimną wodą. Otrzymywanie tej soli w pracowni nie opłaca się.

Handlowy wanadynian amonowy zawiera zwykle zanieczyszczenia. Związek ten przez prażenie zamieniamy w pięciotlenek wanadowy, a ten przez odparowywanie z kwasem fluorowodorowym uwalniamy od krzemionki, odparowujemy z kwasem azotowym, rozpuszczamy w nadmiarze amoniaku na gorąco, sączymy i z roztworu tego wytrącamy metawanadynian amonowy nasyconym roztworem chlorku amonowego. Wanadynian amonowy można też wytrącić z gorącego wodnego roztworu równą objętością alkoholu. Otrzymane kryształy nie zawierają wówczas chlorków.

Otrzymywanie (II)

$$V_2O_5 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaVO_3 + CO_2$$

$$2NaVO_3 + 2NH_4Cl \longrightarrow 2NH_4VO_3 + 2NaCl$$

Wrzący, przesączony roztwór 35 g bezwodnego węglanu sodowego w 250 ml wody mieszamy i dodajemy do niego 50 g pięciotlenku wanadowego. Gdy przestanie wydzielać się dwutlenek węgla, odbarwiamy niebieski roztwór dodając gorącego, nasyconego roztworu nadmanganianu potasowego. Roztwór sączymy, a osad przemywamy gorącą wodą, aż przesącz nie żółknie od dwutlenku wodoru po zakwaszeniu kwasem siarkowym. Przesącze podgrzewamy do temp. 60°, mieszamy i wlewamy przesączony gorący roztwór 150 g chlorku amonowego w 250 ml wody. Roztwór odstawiamy na noc do krystalizacji, odsączamy kryształy, przemywamy je trzykrotnie (po 10 ml) zimną wodą, aż przesącze nie dają reakcji na żelazo. Wydajność 52 g.

Analiza. W kolbie aparatu destylacyjnego o szlifach szklanych umieszczamy 0,1—0,2 g metawanadynianu amonowego, 30 ml stężonego kwasu solnego i 2 g bromku potasowego. Ogrzewamy i destylujemy brom, chlor i kwas solny przez rurkę chłodnicy, zanurzoną w roztworze 2 g jodku potasowego w 50 ml wody w odbieralniku. Po oddestylowaniu prawie całego płynu w prądzie dwutlenku węgla miareczkujemy jod wydzielony z roztworu jodku potasowego 0,1n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 11,699 mg NH_4VO_3 i 9,095 mg V_2O_5. Metodą tą oznaczamy pięciotlenek wanadu i ortowanadynian sodowy.

535. Ortowanadynian sodowy *(Natrium orthovanadinicum)* Na_3VO_4

$M = 183{,}94$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, topi się w temp. 866°. Nie rozpuszcza się w etanolu, rozpuszcza się w wodzie. Z wodą tworzy sól szesnastowodną $Na_3VO_4 \cdot 16H_2O$ o $M = 472{,}19$; są to bezbarwne kryształy, nierozpuszczalne w etanolu, dobrze rozpuszczalne w zimnej wodzie; pod wpływem wrzącej wody rozkładają się.

Otrzymywanie

$$V_2O_5 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3VO_4 + 3CO_2$$

W tyglu niklowym stapiamy 36,4 g sproszkowanego pięciotlenku wanadu z 63,6 g sproszkowanego, bezwodnego węglanu sodowego aż powstanie jednolity, przezroczysty stop i przestaną się z niego wydzielać bańki dwutlenku węgla. Stop wylewamy na płytę; podczas ochładzania przyjmuje on kolejno barwy ciemnozieloną i żółtą, a po zupełnym ochłodzeniu staje się bezbarwny; proszkujemy go i rozpuszczamy w możliwie małej ilości zimnej wody, sączymy i nalewamy na powierzchnię jego kilka objętości alkoholu. Po kilku godzinach wytrącają się kryształy szesnastowodnego ortowanadynianu sodowego, które sączymy, przemywamy alkoholem i suszymy w eksykatorze.

536. Trójtlenek molibdenu *(Molybdaenium trioxydatum)* MoO_3

$M = 144{,}0$

Własności. Tworzy żółtobiały, krystaliczny proszek; gęstość 4,5. Topi się w temp. 795°. Sublimuje przy silniejszym ogrzaniu. Rozpuszcza się w kwasach i amoniaku. W 100 ml wody w temp. 18° rozpuszcza się 0,1066 g tego związku, w 100° — 2,055 g. Tworzy on połączenie uwodnione — kwas molibdenowy $MoO_3 \cdot 2H_2O$ o $M = 180{,}03$, żółty proszek o gęstości 3,12.

Otrzymywanie (I)

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HNO_3 + 11H_2O \longrightarrow 7(MoO_3 \cdot 2H_2O) + 6NH_4NO_3$$

Przesączony roztwór 90 g molibdenianu amonowego w 600 ml wody mieszamy z 600 g kwasu azotowego ($d = 1{,}16$). Mieszaninę odstawiamy do wykrystalizowania żółtawego kwasu molibdenowego, który odsączamy, przemywamy niewielką ilością zimnej wody i suszymy na powietrzu. Kwas osuszony w eksykatorze nad kwasem siarkowym traci cząsteczkę wody i przechodzi w $MoO_3 \cdot H_2O$.

Otrzymywanie (II)

$$MoO_3 \cdot 2H_2O \longrightarrow MoO_3 + 2H_2O$$

Kwas molibdenowy (lub molibdenian amonowy) ogrzewamy w parownicy

porcelanowej tak długo, aż przestanie wydzielać się woda (a z molibdenianu amonowego — amoniak i woda). Pozostałość, zawierającą jeszcze ślady wody, prażymy w temperaturze czerwonego żaru w rurze ze szkła trudno topliwego w strumieniu suchego tlenu. W razie zbyt silnego ogrzewania trójtlenek molibdenu sublimuje i może nam zatkać rurę.

Otrzymywanie (III)

Trójtlenek molibdenu możemy otrzymać z odpadków laboratoryjnych zawierających molibden, zwykle jako fosforomolibdenian amonowy. Odpadki rozpuszczamy w gorącym kwasie azotowym i sączymy przez lejek z porowatym szkłem. Roztwór ten rozcieńczamy wodą, dodajemy nadmiaru fosforanu sodowego i azotanu amonowego, po czym gotujemy, aż wytrąci się całkowicie żółty fosforomolibdenian amonowy, który odsączamy i przemywamy 0,1%-owym roztworem siarczanu sodowego, i suszymy.

510 g tego osadu rozpuszczamy w 620 ml stężonego amoniaku ($d = 0{,}9$), dodajemy wody do 1000 ml i roztworu 85 g azotanu magnezowego w 200 ml wody. Roztwór mieszamy i po upływie 2—3 godz odsączamy strącony fosforan magnezowo-amonowy. Przesącz nie zawiera kwasu fosforowego. Ostrożnie zakwaszamy przesącz kwasem azotowym, aby strącić kwas molibdenowy, który odsączamy, przemywamy nieco zimną wodą i suszymy. Suszony przez 6 godz w temp. 210° przechodzi w trójtlenek molibdenu. Przesącze po kwasie molibdenowym mogą zawierać molibden, szczególnie gdy zostały zbyt silnie lub zbyt słabo zakwaszone. Odparowujemy je do sucha i prażymy pozostałość. Pozostałość po prażeniu rozpuszczona w wodzie daje osad trójtlenku molibdenu, który odsączamy, przemywamy i suszymy.

Otrzymywanie (IV)

$$PbMoO_4 + Na_2CO_3 + C \longrightarrow Na_2MoO_4 + CO_2 + CO + Pb$$

Trójtlenek molibdenu można otrzymać z minerału wulfenitu $PbMoO_4$. 100 g sproszkowanego minerału, 30 g bezwodnej sody, 25 g sproszkowanego węgla drzewnego i 20 g piasku topimy w tyglu tak długo, aż stop przestanie się pienić. Wylewamy go następnie na płytę, proszkujemy po ochłodzeniu i rozpuszczamy we wrzącej wodzie, po czym sączymy. Przesącz zakwaszamy kwasem azotowym, odparowujemy do sucha i z lekka prażymy. Po rozpuszczeniu pozostałości po prażeniu w wodzie pozostaje surowy trójtlenek molibdenu, który odsączamy, przemywamy i suszymy.

Wulfenit można też ogrzewać ze stężonym kwasem siarkowym do zbielenia. Masę tę zadajemy niezbyt wielką ilością wody i odsączamy osad siarczanu ołowiawego. Do przesączu dodajemy kwasu azotowego i prażymy do odpędzenia kwasu siarkowego. Pozostałość rozpuszczamy w wodzie i odsączamy trójtlenek molibdenu, który przemywamy i sączymy. Po odparowaniu prze-

sączów czynność tę powtarzamy raz jeszcze, aż wytrąci się cały trójtlenek molibdenu.

Analiza. 1 g trójtlenku molibdenu rozpuszczamy w 25 ml 1n wodorotlenku sodowego oraz miareczkujemy nadmiar wodorotlenku 1n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. 1 ml 1n NaOH odpowiada 72 mg MoO_3.

Trójtlenek molibdenu powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w amoniaku, 2 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 4 mg% NH_4, 3 mg% NO_3 i 5 mg% metali ciężkich i żelaza obliczonych jako Pb.

537. Molibdenian amonowy *(Ammonium molybdaenicum)*

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$$

$$M = 1236{,}3$$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 2,498. Rozkłada się przy silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się w kwasach i roztworach wodorotlenków potasowców. W 100 ml wody w temp. 20° rozpuszcza się 40 g tej soli. We wrzącej wodzie ulega częściowemu rozkładowi.

Otrzymywanie (I)

$$7MoO_3 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_2O$$

Mieszamy 72 g trójtlenku molibdenu (lub 81 g kwasu molibdenowego) z 200 ml wody, zawiesinę podgrzewany i dodajemy do niej stężonego amoniaku (ok. 60 g o gęstości 0,9) tak, aby osad rozpuścił się i aby ciecz miała silnie alkaliczny odczyn. Otrzymany roztwór sączymy na gorąco, zagęszczamy do krystalizacji oraz odstawiamy na dobę do lodówki. Odsączamy wydzielone kryształy i suszymy je w temp. 60—80° lub na powietrzu. Przesącze zagęszczamy do ponownej krystalizacji.

Otrzymywanie (II)

$$MoS_2 + 7O \longrightarrow MoO_3 + 2SO_2$$

$$7MoO_3 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_2O$$

100 g sproszkowanego minerału molibdenitu (MoS_2) mieszamy ze 100 g piasku (wygotowanego w kwasie solnym i wysuszonego), umieszczamy w misce żelaznej, prażymy i mieszamy tak długo, aż mieszanina zabarwi się na żółto. Pozostałość ekstrahujemy na gorąco kilkoma porcjami 10%-owego amoniaku (ogółem 500 ml).

Jeśli pozostałość po ekstrakcji jest szara, należy ją jeszcze raz prażyć i ekstrahować amoniakiem, ponieważ zawiera ona jeszcze molibden. W przesączach strącamy ślady miedzi (zanieczyszczenia) dodając siarczku amonowego. Odsączamy roztwór od osadu i zagęszczamy na łaźni wodnej do krystalizacji, dodając ciągle amoniaku, aby jego odczyn był zawsze silnie zasadowy. Jeśli roztwór

jest żółty, oznacza to, że zawiera on nieco kwasu fosforowego, który usuwamy dodając chlorku magnezowego. Powstały osad fosforanu amonowo-magnezowego odsączamy. Zagęszczony roztwór odstawiamy do krystalizacji w lodówce. Odsączamy kryształy i oczyszczamy je przez krystalizację z wody. Wydajność ok. 100 g.

Mieszanina molibdenowa

(I) Rozpuszczamy 150 g molibdenianu amonowego w 1000 ml wody, sączymy i dodajemy do roztworu, mieszając, 1000 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}2$). Po ośmiu dniach ciecz odsączamy od osadu.

(II) 150 g molibdenianu amonowego rozpuszczamy w 500 ml wody, po czym dodajemy 400 g azotanu amonowego i dopełniamy do 1000 ml wodą. Roztwór wlewamy do 1000 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}2$) i sączymy po upływie doby.

Analiza. Molibdenian amonowy nie powinien zawierać więcej, jak: 10 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,5 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 2 mg% NO_3 i 1 mg% metali ciężkich oraz ślady PO_4.

538. Paramolibdenian sodowy *(Natrium paramolibdaenicum)* $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 22H_2O$

$M = 1590{,}33$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie (w 100 ml wody w temp. 30° rozpuszcza się 117,9 g).

Otrzymywanie

$$7MoO_3 + 6NaOH \longrightarrow Na_6Mo_7O_{24} + 3H_2O$$

50 g trójtlenku molibdenu mieszamy z 200 ml wody, podgrzewamy i dodajemy ok. 12—15 g wodorotlenku sodowego w 50 ml wody. Roztwór ogrzewamy do rozpuszczenia się osadu, sączymy i zagęszczamy do krystalizacji, po czym wstawiamy na dobę do lodówki. Odsączamy wydzielone kryształy, które możemy oczyścić przez krystalizację z wody zalkalizowanej wodorotlenkiem sodowym.

539. Dwusiarczek molibdenu *(Molybdaenium bisulfuratum)* MoS_2

$M = 160{,}12$

Własności. Jest to czarny, krystaliczny proszek; gęstość 4,8. Topi się w temp. 1185°. Nie rozpuszcza się w wodzie i słabych kwasach; rozpuszcza się w wodzie królewskiej oraz stężonych kwasach azotowym i siarkowym.

Otrzymywanie

$$MoO_3 + K_2CO_3 + 8S \longrightarrow MoS_2 + K_2S_4 + CO_2 + 2SO_2$$

W tyglu porcelanowym prażymy przez $^1/_2$ godz, w temperaturze czerwonego żaru, mieszaninę 30 g bezwodnego węglanu potasowego, 62 g sproszkowanej siarki i 40 g trójtlenku molibdenu. Po ochłodzeniu stop rozpuszczamy w gorącej wodzie, odsączamy czarny osad i wymywamy go wodą dopóty, dopóki przesącze zawierają wielosiarczki. Osad suszymy w temp. 100°.

Katalizator z dwusiarczku molibdenu

21,8 g molibdenianu amonowego rozpuszczamy w 45 ml 10%-owego amoniaku i impregnujemy tym roztworem 100 g α-$Al(OH)_3$ mieszając roztwór z wodorotlenkiem glinowym w parownicy i odparowując wodę do sucha na łaźni w temp. 100°. Otrzymany proszek suszymy w temp. 110°, umieszczamy w rurze ze szkła trudno topliwego, ogrzewamy do temp. 300° w strumieniu suchego siarkowodoru, aż proszek się nim nasyci, po czym ogrzewamy w temp. 300° w strumieniu suchego wodoru dopóty, dopóki wydziela się siarkowodór. Po ochłodzeniu w atmosferze wodoru katalizator proszkujemy i przesiewamy przez gęste sito. Katalizator nadaje się do katalitycznych redukcji wodorem.

540. Kwas fosforomolibdenowy *(Acidum phosphomolybdaenicum)*

$$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$$

$M = 2042{,}23$

Otrzymywanie (I)

$$2(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 6HCl + 12NOCl \longrightarrow 2(H_3PO_4 \cdot 12MoO_3) + \\ + 12H_2O + 9N_2 + 9Cl_2$$

Rozpuszczamy 124 g molibdenianu amonowego w 826 ml wody, sączymy, po czym wlewamy otrzymany roztwór do 826 ml kwasu azotowego o gęstości 1,2. Otrzymany roztwór sączymy i dodajemy doń roztworu 25—30 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego w 100 ml wody, po czym ogrzewamy na łaźni wodnej. Wytrąca się żółty osad fosforomolibdenianu amonowego $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$. Przesącz nie powinien na gorąco dawać więcej tego osadu z fosforanem sodowym. Osad odsączamy, przemywamy 10%-owym roztworem azotanu amonowego i suszymy.

Osad umieszczamy w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej, ogrzewamy i dodajemy porcjami wody królewskiej, aż osad rozpuści się. Otrzymany żółty roztwór zagęszczamy do krystalizacji, odstawiamy do lodówki i odsączamy wydzielone kryształy. Przesącz zagęszczamy do dalszych krystalizacji. Otrzy-

mane kryształy krystalizujemy z wody dopóty, dopóki dają reakcję na kwas azotowy i na amoniak.

Można również roztwór kwasu fosforomolibdenowego odparować kilka razy w próżni do sucha, dodając za każdym razem wody, aby usunąć ślady kwasu azotowego.

Fosforomolibdenian amonowy można otrzymać również z roztworu 30 g molibdenianu amonowego w 100 ml wody, do którego dodano 60 ml kwasu azotowego o gęstości 1,1531. Mieszaninę tę ogrzewamy na łaźni wodnej, aż osad rozpuści się, sączymy i dodajemy 25%-owego kwasu fosforowego na gorąco, aż utworzy się żółty osad. Osad odsączamy, przemywamy i suszymy. Ogrzewamy go następnie z wodą królewską, aż próbka cieczy zalkalizowana silnie wodorotlenkiem sodowym i ogrzana nie wydziela amoniaku. Roztwór odparowujemy kilkakrotnie z wodą w celu usunięcia kwasu azotowego, a pozostałość krystalizujemy z wody.

Kwas fosforomolibdenowy można otrzymać również przez odparowanie do sucha 10 g molibdenianu amonowego i 5 g kwasu fosforowego ($d = 1{,}13$) w 100 ml wody i przez krystalizację z wody otrzymanej pozostałości.

Otrzymywanie (II)

$$12MoO_3 + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$$

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną gotujemy 3—4 godz 150 g trójtlenku molibdenu z 450 ml 17,5%-owego kwasu ortofosforowego. Roztwór odstawiamy w temperaturze pokojowej na dobę i sączymy go. Przesącz umieszczamy w rozdzielaczu, ochładzamy lodem i dodajemy porcjami 180 ml eteru chłodzonego lodem oraz, małymi porcjami, 90 ml stężonego kwasu solnego. Następnie ostrożnie wytrząsamy roztwór. Na dole naczynia wydziela się warstwa eterowego roztworu kwasu fosforomolibdenowego, którą zlewamy i ostrożnie odparowujemy z niej eter do krystalizacji, najpierw z kolbki, potem w parownicy na łaźni wodnej. Po ochłodzeniu odsączamy kryształy przez lejek z płytką ze spiekanego szkła, rozpuszczamy je w możliwie małej ilości wody, dodajemy 3—4,5 ml stężonego kwasu azotowego, aż roztwór straci zielonkawą barwę, i odparowujemy go w próżni do sucha, po czym suszymy w eksykatorze nad wodorotlenkiem potasowym, aż przestanie dawać reakcję na kwas azotowy. Kwas ten przechowujemy w słoikach z ciemnego szkła, ponieważ zielenieje nieco na świetle.

Otrzymywanie (III)

Roztwór 12,6 g 25%-owego kwasu ortofosforowego w 200 ml wody gotujemy i dodajemy do niego porcjami 70 g trójtlenku molibdenu. Otrzymany roztwór gotujemy jeszcze przez $2^1/_2$ godz po dodaniu tlenku, sączymy i żółty przesącz wytrząsamy z $^1/_3$ (jego) objętości eteru, chłodząc ciecz lodem. Na dno opada oleisty produkt połączenia kwasu z eterem. Oddzielamy tę warstwę, dodajemy

do niej równą objętość wody i odpędzamy eter strumieniem ciepłego powietrza. Pozostały roztwór odstawiamy do krystalizacji nad stężonym kwasem siarkowym. Kryształy odsączamy i suszymy lub krystalizujemy z wody zakwaszonej kwasem azotowym. Wydajność 40 g.

Kwas fosforomolibdenowy jest żółtym, krystalicznym związkiem chemicznym tracącym wodę krystalizacyjną w temp. 104°. Łatwo rozpuszcza się w wodzie.

Analiza. Kwas fosforomolibdenowy powinien zawierać nie więcej jak: 10 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 2 mg% metali ciężkich (Pb i Fe), 20 mg% Ca 2,5 mg% NH_4.

541. Kwas krzemomolibdenowy *(Acidum silicicomolybdaenicum)*

$$H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$$

$$M = 1824 + x18{,}016$$

Własności. Tworzy żółte kryształy, Rozpuszcza się w wodzie i eterze.

Otrzymywanie

$$12Na_2MoO_4 + Na_2SiO_3 + 26HCl \longrightarrow H_4SiMo_{12}O_{40} + 26NaCl + 11H_2O$$

50 g molibdenianu sodowego rozpuszczamy w 200 ml wody, ogrzewamy do temp. 60° i dodajemy 20 ml kwasu solnego ($d = 1{,}18$). Roztwór mieszamy silnie mieszadłem mechanicznym i dodajemy doń powoli roztwór 5 g szkła wodnego ($d = 1{,}375$) w 50 ml wody. Następnie, przy ciągłym mieszaniu, wkraplamy powoli 60 ml stężonego kwasu solnego. Po wymieszaniu odsączamy niewielką ilość wytrąconej krzemionki przez lejek ze szkłem porowatym. Przesącz chłodzimy i ekstrahujemy małym nadmiarem eteru. Eter tworzy łatwo emulsje z tym płynem, które rozbijamy wpuszczając strumień powietrza przemyty uprzednio w płuczce z wodą. Zbieramy warstwę eterową, dodajemy do niej wody ($^1/_2$ jej objętości) i odpędzamy eter szybkim strumieniem powietrza. Jeśli ciecz zielenieje, dodajemy nieco kwasu azotowego, aby zielone zabarwienie znikło. Wkrótce kwas krzemomolibdenowy krystalizuje z wodnego roztworu. Odsączamy go i oczyszczamy przez krystalizację z 50 ml wody i 15 ml stężonego kwasu solnego, ekstrahując go eterem z roztworu wodnego. Do oddzielonego wyciągu eterowego dodajemy wody i odpędzamy eter powietrzem. Pozostały żółty roztwór wodny zagęszczamy w próżni w temp. 40° do krystalizacji. Odsączamy wydzielone kryształy zawierające ok. 29 cząsteczek wody. Przez suszenie kryształów w temp. 40° w eksykatorze otrzymujemy związek zawierający tylko 5—6 cząsteczek wody krystalizacyjnej; po ogrzaniu do temp. 460—480° ulatnia się cała woda krystalizacyjna.

Analiza. Kwas krzemomolibdenowy możemy miareczkować 0,1n KOH wobec oranżu metylowego. 1 ml 0,1n KOH odpowiada 48,5 mg tego kwasu.

Odczynnik krzemomolibdenowy

14,4 g trójtlenku molibdenu rozpuszczamy na gorąco w 100 ml 1n NaOH. Roztwór sączymy i dodajemy doń roztworu szkła wodnego, odpowiadającego 0,7 g SiO_2, oraz ok. 200 ml 10%-owego kwasu solnego, aż roztwór przyjmie barwę zieloną. Dodajemy następnie 900 ml wody i ogrzewamy 3 godz w temp. 100°. Roztwór odstawiamy na dobę w temperaturze pokojowej, sączymy i dodajemy wody do 1000 ml.

Odczynnik arsenomolibdenowy

60 g krystalicznego molibdenianu sodowego (lub odpowiednią ilość kwasu molibdenowego, rozpuszczonego w obliczonej ilości roztworu wodorotlenku sodowego) i 10 g krystalicznego arsenianu sodowego rozpuszczamy w 250 ml wody. Wydzielony osad odsączamy i przemywamy dwukrotnie (po 5 ml) wodą. Do przesączów dodajemy 5 ml wody bromowej do odbarwienia się roztworu oraz wody do objętości 500 ml.

Przed użyciem do 100 ml roztworu dodajemy 100 ml stężonego kwasu siarkowego.

542. Trójtlenek wolframu *(Wolframium trioxydatum)* WO_3

$M = 232{,}00$

Własności. Jest to żółty proszek krystaliczny lub bezpostaciowy o gęstości 7,16. Topi się w temp. 1473°. Nie rozpuszcza się w wodzie i kwasach; rozpuszcza się w kwasie fluorowodorowym i w gorących roztworach wodorotlenków potasowców. Z wodą tworzy tlenki uwodnione, zwane kwasami wolframowymi. Kwas wolframowy bezwodny $WO_3 \cdot H_2O$ ($M = 250{,}02$) jest żółtym proszkiem o gęstości 5,5; traci on $^1/_2$ cząsteczki wody krystalizacyjnej w temp. 100°; nie rozpuszcza się w zimnej wodzie; nieznacznie rozpuszcza się w wodzie gorącej, amoniaku, kwasie fluorowodorowym i roztworach wodorotlenków potasowców. Kwas wolframowy jednowodny $WO_3 \cdot 2H_2O$ ($M = 268{,}03$) jest białym proszkiem przechodzącym w temp. 100° w $2WO_3 \cdot H_2O$; rozpuszcza się on nieznacznie w zimnej wodzie oraz dobrze — w roztworach wodorotlenków potasowców.

Otrzymywanie (I)

$$(NH_4)_2WO_4 \longrightarrow WO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Techniczny kwas wolframowy rozpuszczamy na gorąco w nadmiarze 25%-owego amoniaku. Roztwór sączymy i zagęszczamy dodając bez przerwy amoniaku tak, aby jego odczyn był zawsze silnie alkaliczny. Zagęszczony roztwór wstawiamy do lodówki, a po upływie doby odsączamy wydzielone kryształy wolframianu amonowego, suszymy je oraz prażymy w tyglu porcelanowym

tak długo, aż przestanie wydzielać się amoniak i para wodna. Pozostałość jest czystym trójtlenkiem wolframu.

Trójtlenek wolframu otrzymujemy również przez prażenie czystego kwasu do stałej wagi. Pozostaje żółta pozostałość trójtlenku.

Otrzymywanie (II)

$$(NH_4)_2WO_4 + 2HCl \longrightarrow H_2WO_4 + 2NH_4Cl$$

$$2NH_4Cl + 2NOCl \longrightarrow 4HCl + 2N_2 + 2H_2O$$

150 g czystego wolframianu amonowego mieszamy z 500 ml stężonego kwasu azotowego i 250 ml stężonego kwasu solnego, po czym gotujemy w parownicy porcelanowej przez kilka minut. Wytrąca się biały osad kwasu wolframowego, który po ochłodzeniu i zmieszaniu z wodą odsączamy i dokładnie wymywamy wrzącą wodą, aż przesącze nie mają odczynu kwaśnego. Osad czystego kwasu wolframowego suszymy w temp. 100°.

Kwas wolframowy otrzymany z wolframianu sodowego zawiera zawsze niewielkie ilości soli sodowych.

Otrzymywanie (III)

$$2Fe(Mn)WO_4 + 4HCl + 3Cl_2 \longrightarrow 2H_2WO_4 + 2FeCl_3 + 2MnCl_2$$

Dokładnie sproszkowany wolframit gotujemy z mieszaniną 1 cz. wag. stężonego kwasu azotowego i 0,25 cz. wag. stężonego kwasu solnego. Powstaje żółty roztwór chlorków żelazowego i manganawego oraz żółtawy osad kwasu wolframowego. Osad odsączamy i wygotowujemy w mieszaninie tych kwasów dopóty, dopóki zawiera żelazo i mangan, po czym odsączamy go i przemywamy dokładnie gorącą wodą. Osad ten rozpuszczamy następnie w gorącym amoniaku i odsączamy powstały roztwór wolframianu amonowego od zanieczyszczeń (krzemionka, kwas niobowy). Przesącz zagęszczamy do krystalizacji, ochładzamy, odsączamy wolframian amonowy i krystalizujemy go z wody. Wolframian amonowy przez prażenie zamieniamy w trójtlenek wolframu lub przez gotowanie z kwasami azotowym i solnym — w kwas wolframowy.

Otrzymywanie (IV)

$$Na_2WO_4 + CaCl_2 \longrightarrow CaWO_4 + 2NaCl$$

$$CaWO_4 + 2HNO_3 \longrightarrow H_2WO_4 + Ca(NO_3)_2$$

100 g sproszkowanego wolframitu stapiamy w tyglu z 400 g azotanu sodowego i 200 g bezwodnego węglanu sodowego. Stapianie prowadzimy tak długo, aż przestaną wydzielać się bańki dwutlenku węgla i powstanie przezroczysty, jednorodny stop. Stop wylewamy na płytę i proszkujemy po ochłodzeniu, po czym wygotowujemy go z wodą i nadmiarem chlorku amonowego. Roztwór

sączymy i do przesączu dodajemy nadmiaru stężonego roztworu chlorku wapniowego, po czym gotujemy go przez kilka minut. Odsączamy wytrącony wolframian wapniowy i przemywamy go dokładnie wodą. Osad ten gotujemy z nadmiarem rozcieńczonego kwasu azotowego. Pozostaje osad kwasu wolframowego, który odsączamy, dokładnie przemywamy gorącą wodą i suszymy w temp. 100°.

Kwas wolframowy można otrzymać również przez stapianie 100 g wolframitu z 200 g bezwodnego węglanu sodowego i 50 g azotanu sodowego. Stop ekstrahujemy gorącą wodą, sączymy, zagęszczamy do krystalizacji wolframianu sodowego. Ten ostatni odsączamy i oczyszczamy przez krystalizację z wody. Ze stężonego wodnego roztworu wolframianu sodowego można wytrącić kwas wolframowy na gorąco dodając kwasu solnego lub azotowego.

543. Wolframian amonowy *(Ammonium wolframicum)* $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$

$M = 3014{,}16$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy krystalizujące z 7 lub 11 cząsteczkami wody: $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 7H_2O$ i $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$. Rozkłada się przy silniejszym ogrzaniu. Nie rozpuszcza w etanolu i eterze; rozpuszcza się w wodzie (w 100 g wody w temp. 17° rozpuszcza się 1,065 g soli bezwodnej, w 49° — 4,341 g, a w 70° — 7,471 g).

Otrzymywanie

$$12H_2WO_4 + 10NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 17H_2O$$

Czysty kwas wolframowy mieszamy ze stężonym amoniakiem i podgrzewamy tak długo, aż roztwór wykazuje silny odczyn zasadowy. Mieszaninę następnie ogrzewamy i dodajemy wody oraz amoniaku tak, aby osad rozpuścił się zupełnie. Roztwór sączymy, a przesącz zagęszczamy, dodając ciągle amoniaku, do krystalizacji, po czym wstawiamy go na dobę do lodówki. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je nieco zimną wodą i suszymy w temp. 30—40°. Przesącze zagęszczamy do następnych krystalizacji.

544. Wolframian sodowy *(Natrium wolframicum)* $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$

$M = 330{,}03$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy; gęstość 3,23—2,25. Przy ogrzaniu traci wodę krystalizacyjną w temp. 100°. Topi się w temp. 698°. Nie rozpuszcza się w alkoholu i roztworach wodorotlenków potasowców, rozpuszcza się w wodzie. Przy krystalizacji poniżej temp. 6° tworzy się sól dziesięciowodna o wzorze $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$.

Rozpuszczalność wolframianu sodowego w wodzie
[w gramach na 100 g wody]

Temperatura	0°	5°	21°	43,5°	80°	100°
Na_2WO_4	36,56	41,02	42,27	43,98	47,65	49,31
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	41		82,5			123,5

Otrzymywanie

$$H_2WO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2WO_4 + 2H_2O$$

150 g suchego kwasu wolframowego dodajemy, porcjami, do wrzącego roztworu 48 g wodorotlenku sodowego w 200 ml wody. Kwas wolframowy rozpuszcza się we wrzącym płynie. Roztwór sączymy na gorąco, a przesącz z lekka alkalizujemy wodorotlenkiem sodowym, zagęszczamy do krystalizacji i odstawiamy na dobę w temperaturze pokojowej. Wydzielone kryształy odsączamy i suszymy w temp. 30—40°. Przesącze zagęszczamy w celu otrzymania reszty kryształów.

Analiza. 1 g wolframianu sodowego rozpuszczamy w 10 ml wody, dodajemy 10 ml kwasu solnego ($d = 1{,}124$) i odparowujemy na łaźni wodnej do sucha, po czym suszymy w temp. 120°. Do pozostałości dodajemy 20 ml kwasu solnego i powtarzamy odparowywanie i suszenie 4 razy. Pozostałość zadajemy 10%-owym roztworem azotanu amonowego, zakwaszamy kwasem azotowym, ogrzewamy i sączymy. Wydzielony osad przemywamy kwasem azotowym ($d = 1{,}15$), suszymy go i prażymy do stałej wagi. Ciężar osadu pomnożony przez 0,7931 daje nam ciężar W w preparacie; na podstawie tego obliczamy zawartość wolframianu.

Wolframian sodowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 0,1% NaOH, 12% H_2O, 3 mg% Cl, 10 mg% SO_4, 0,7 mg% NH_4, 1 mg% NO_3, 1 mg% Pb + Fe (obliczone jako Pb), 10 mg% Mo i nie mniej niż 69% WO_3.

545. Kwas fosforowolframowy *(Acidum phosphowolframicum)*

$$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$$

$[P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot 24H_2O,\ M = 3682{,}7]$

Własności. Tworzy żółtawe kryształy, rozpuszcza się w wodzie, etanolu i eterze.

Otrzymywanie

$$12Na_2WO_4 + Na_2HPO_4 + 26HCl + xH_2O \longrightarrow H_7P(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O + 26NaCl$$

500 g dwuwodnego wolframianu sodowego i 80 g krystalicznego ortofosforanu dwusodowego rozpuszczamy w 750 ml wrzącej wody. Do roztworu tego wkraplamy na gorąco, mieszając, 400 ml stężonego kwasu solnego. Kwas fosforowolframowy wytrąca się po dodaniu 400 ml kwasu solnego. Po ochłodzeniu roztworu dodajemy do niego ok. 300 ml czystego eteru i wytrząsamy

w rozdzielaczu. Tworzą się 3 warstwy. Dolna warstwa składa się z połączenia kwasu fosforowolframowego z eterem. Warstwę tę zlewamy i przemywamy wodą dodając ilość eteru wystarczającą do powstania 3 warstw: górnej — eterowej, średniej — wodnej i dolnej — produktu przyłączenia eteru do kwasu fosforowolframowego. Dolną warstwę oddzielamy i odpędzamy z niej eter strumieniem filtrowanego powietrza, nie zawierającego pyłu, który niebieszczy kwas fosforowolframowy. Pozostałe kryształy kwasu fosforowolframowego odsączamy od cieczy oraz suszymy je na powietrzu z dala od pyłu. Wydajność ok. 80%.

Zzieleniałe wodne roztwory kwasu fosforowolframowego można odbarwić przez dodanie niewielkich ilości wody chlorowej lub bromowej.

Analiza. Czysty kwas fosforowolframowy powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 1 mg% NH_4, 2 mg% NO_2 i 2 mg% Fe + metale ciężkie (obliczone jako Pb).

Roztwór kwasu fosforowolframowego

Rozpuszczamy 100 g dwuwodnego wolframianu sodowego i 120 g ortofosforanu sodowego (krystalicznego) w 500 ml wody, po czym dodajemy 100 ml stężonego kwasu siarkowego. Roztwór sączymy.

Odczynnik Folina

100 g krystalicznego wolframianu sodowego (reagującego zasadowo na fenoloftaleinę) rozpuszczamy w 150 ml wody oraz dodajemy powoli 20 ml 85%-owego kwasu ortofosforowego zmieszanego z 50 ml wody. Otrzymany roztwór wytrząsamy do rozpuszczenia się osadu, ochładzamy i nasycamy siarkowodorem przez 10 min, po czym mieszamy przez 5 min ze 150 ml 95%-owego alkoholu. Zbieramy dolną warstwę cieczy, dodajemy do niej 75 ml 96%-owego alkoholu i wytrząsamy. Zbieramy ponownie dolną warstwę cieczy (250 ml) i gotujemy ją tak długo, aż ulotni się siarkowodór. Roztwór ten mieszamy z wodą do 250 ml, dodajemy 15 ml 85%-owego kwasu fosforowego i gotujemy przez godzinę oraz odbarwiamy go do zabarwienia żółtego (gdyby zzieleniał) wodą bromową. Na koniec wygotowujemy z niego nadmiar bromu i dopełniamy wodą do 500 ml.

Odczynnik arseno-wolframowy

100 g krystalicznego wolframianu sodowego, 125 g kwasu arsenowego i 650 ml wody gotujemy przez 2—4 godz. Roztwór odbarwiamy bromem, wygotowujemy nadmiar bromu z roztworu i dopełniamy go do objętości 1000 ml wodą.

Odczynnik arseno-fosforo-wolframowy

100 g wolframianu sodowego rozpuszczamy w 600 ml wody, dodajemy 50 g bezwodnika arsenowego, 25 ml 85%-owego kwasu fosforowego, 20 ml

stężonego kwasu solnego i otrzymany roztwór gotujemy 20 min. Roztwór ten odbarwiamy następnie bromem, wygotowujemy brom, sączymy i dopełniamy do 1000 ml wodą.

546. Kwas molibdenowo-fosforowolframowy *(Acidum molybdaeno-phosphowolframicum)* $MoO_3 \cdot 17WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 24H_2O$

Mieszamy 44 g krystalicznego wolframianu sodowego, 2,7 g kwasu fosforomolibdenowego i 100 ml wody destylowanej znad nadmanganianu potasowego. Roztwór ten odstawiamy na 4 dni w ciemności, sączymy, dodajemy 300 ml redestylowanej wody, 5 ml 95%-owego kwasu ortofosforowego i 40 ml stężonego kwasu siarkowego, po czym zagęszczamy w próżni do $^1/_4$ pierwotnej objętości w temp. 40°. Odsączamy wydzielone kryształy, przemywamy je trzykrotnie (po 10 ml) wodą i suszymy w temperaturze pokojowej.

30 g tych kryształów rozpuszczamy w 50 ml wody, sączymy, ogrzewamy i w temp. 45°, mieszając, dodajemy do nich 17,5 ml 50%-owego kwasu siarkowego. Roztwór odstawiamy na 6 godz w ciemności, sączymy, a osad przemywamy 15%-owym (% obj.) kwasem siarkowym oraz niewielką ilością wody.

Jako odczynnika używamy 1—2,5%-owych roztworów tych kryształów w 5%-owym kwasie siarkowym.

Odczynnik fosforo-molibdeno-wolframowy na fenole

100 g krystalicznego wolframianu sodowego i 25 g molibdenianu sodowego rozpuszczamy w 700 ml wody. Do roztworu dodajemy 50 ml 85%-owego kwasu ortofosforowego i 100 ml stężonego kwasu solnego, po czym mieszaninę gotujemy przez 10 godz pod chłodnicą zwrotną (ze szlifami szklanymi). Do otrzymanego roztworu dodajemy 50 ml wody i kilka kropel bromu do odbarwienia. Wygotowujemy nadmiar bromu z roztworu przez 15 min i dopełniamy do 1000 ml wodą.

547. Kwas krzemowolframowy *(Acidum silicicowolframicum)* $H_4(SiW_{12}O_{40}) \cdot 24H_2O$

$M = 3312{,}47$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy, które w temp. 100° tracą 18 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Rozpuszcza się dobrze w wodzie, etanolu i eterze.

Otrzymywanie

$$12Na_2WO_4 + Na_2SiO_3 + 26HCl \longrightarrow H_4SiW_{12}O_{40} + 11H_2O + 26NaCl$$

1000 g krystalicznego wolframianu sodowego rozpuszczamy w 2000 ml wody. Do roztworu tego dodajemy 75 g szkła wodnego ($d = 1{,}375$). Otrzymany roztwór mieszamy szybko mieszadłem elektrycznym, gotujemy i wkrapłamy do niego powoli 600 ml kwasu solnego ($d = 1{,}18$) w ciągu 90 min. Tworzy się nieco osadu krzemionki, który odsączamy. Do ochłodzonego przesączu dodajemy 400 ml stężonego kwasu solnego i ochładzamy roztwór lodem. Zimny roztwór wytrząsamy w rozdzielaczu z nadmiarem eteru. Na dnie zbiera się gęsta, oleista warstwa produktu przyłączenia kwasu krzemowolframowego z eterem. Zlewamy ją i rozpuszczamy w 1000 ml 3n kwasu solnego, po czym ekstrahujemy eterem (w nadmiarze) i znów zbieramy warstwę kompleksu eterowego tego kwasu; możemy ją nieco przemyć rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego (usuwając nadmiar kwasu solnego). Wyciąg eterowy zagęszczamy szybko na łaźni wodnej w strumieniu suchego powietrza bez pyłu (sączonego przez watę szklaną), aż zaczną osadzać się kryształy. Roztwór możemy wtedy odstawić do krystalizacji i odsączyć wydzielone kryształy lub odparować go do sucha. Kryształy znów rozpuszczamy w wodzie i odparowujemy. Czynność tę powtarzamy dopóty, dopóki kwas krzemowolframowy wykazuje obecność kwasu solnego. Suchy kwas proszkujemy i suszymy w 70°. Otrzymany związek zawiera ok. 7 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Kwas krzemowolframowy krystalizujemy z roztworu wodnego. Zawiera on 28 cząsteczek wody krystalizacyjnej; po suszeniu w eksykatorze nad kwasem siarkowym zawiera 24 cząsteczki. Otrzymany w ten sposób kwas topimy w temp. 33° i w temp. 35—40° odsączamy kryształy wydzielające się ze stopu. Zawierają one 22 cząsteczki wody krystalizacyjnej.

Analiza. Kwas krzemowolframowy możemy miareczkować w roztworach wodnych 0,1n wodorotlenkiem potasowym wobec czerwieni chlorofenolowej (gorzej — wobec oranżu metylowego). Zachowuje się on wówczas jak kwas czterozasadowy. 1 ml 0,1n KOH odpowiada 82,8117 mg $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$.

Kwas ten nie powinien zawierać więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 1 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 5 mg% NO_3, 2 mg% Fe i metali ciężkich (jako Fe) i 1 mg% Fe. Związek ten powinien tracić najwyżej 15% swej wagi po wyprażeniu i nie powinien zawierać wolframianów.

548. Dwutlenek ceru *(Cerium bioxydatum)* CeO_2

[Tlenek cerowy]

$M = 172{,}13$

Własności. Tworzy bezbarwny lub żółtawy, krystaliczny lub bezpostaciowy proszek o gęstości 7,3. Topi się w temp. 1950°. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonych kwasach; rozpuszcza się w stężonych kwasach siarkowym i azotowym.

Otrzymywanie (I)

$$2Ce(NO_3)_3CH \longrightarrow 2CeO_2 + 6NO_2 + 3O + H_2O$$

W tyglu porcelanowym prażymy do białego żaru zasadowy azotan cerowy (lub szczawian cerawy) do wytworzenia białego lub żółtego proszku. W razie obecności w tych solach śladów soli neodymu otrzymujemy pozostałość o barwie żółtej przechodzącej w brunatną.

Otrzymywanie (II)

$$3Ce_2O_3 + 18HNO_3 + KBrO_3 \longrightarrow 6Ce(OH)(NO_3)_3 + KBr + 6H_2O$$

$$2CePO_4 + 3H_4SO_4 \longrightarrow Ce_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4$$

$$Ce_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 \longrightarrow Ce_2O_3 + 3CaSO_4 + 3CO_2$$

$$2Ce_2O_3 + O_2 \longrightarrow 4CeO_2$$

Do 3250 g stężonego kwasu siarkowego, ogrzanego w parownicy porcelanowej do temp. 200° dodajemy porcjami, mieszając, 3500 g minerału monacytu (fosforany ceru, neodymu, prazeodymu, lantanu i toru) drobno zmielonego w młynku kulowym. Ciecz ogrzewamy i mieszamy tak długo, aż powstanie z niej ciemnoszara gęsta papka. Papkę wlewamy do 24,5 l zimnej wody i, silnie mieszając przez 90 min, dodajemy lodu, aby temperatura cieczy nie przekraczała 25°. Roztwór odstawiamy do osadzenia się części nierozpuszczalnych, po czym zlewamy przezroczystą ciecz znad osadu, który odsączamy i pięciokrotnie przemywamy niewielkimi ilościami wody. Osad zawiera krzemionkę, rutyl, minerał cyrkon i nierozłożony monacyt, który możemy użyć do następnej przeróbki. Otrzymany przesącz rozcieńczamy wodą do ogólnej objętości 168 l i mieszamy mechanicznie przez godzinę. Wytrąca się szary, galaretowaty osad fosforanu torowego, który odsączamy. Przesącz po rozcieńczeniu wodą nie powinien dawać osadu, jeśli zaś daje, rozcieńczamy ogólną masę roztworu wodą i odsączamy osad. Osad fosforanu torowego, zanieczyszczony niewielkimi ilościami fosforanów innych metali, sączymy, przemywamy dokładnie wodą, aby przesącze nie zawierały jonów kwasu siarkowego, i suszymy na powietrzu. Fosforan torowy używamy następnie do przeróbki na sole toru. Przesącz zawierający sole toru, lantanu, prazeodymu i neodymu mieszamy i dodajemy do niego sproszkowanego kwasu szczawiowego, aby wytrącić tor, lantan, prazeodym i neodym jako szczawiany. Osad szczawianów odsączamy i przemywamy wodą. Szczawiany mieszamy z wodą na gęstą papkę, którą mieszamy i ogrzewamy dodając rozdrobnionego wodorotlenku sodowego, aż roztwór przyjmie zasadowy, lecz nie silnie zasadowy odczyn, po czym płyn mieszamy i ogrzewamy przez godzinę. Ciecz tę wlewamy następnie do wody, mieszamy i wytrącony osad tlenków metali rzadkich przemywamy przez dekantację do otrzymania obojętnego odczynu przesączu. Osad rozpuszczamy w stężo-

nym kwasie azotowym, dodając nieco dwutlenku wodoru, aby szybciej rozpuszczał się.

4000 ml tego roztworu zawierającego ok. 1025 g tlenków umieszczamy w garnku emaliowanym, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne. Roztwór ogrzewamy i dodajemy kawałki białego marmuru lub czysty osadzony węglan wapniowy do odczynu słabo kwaśnego. Następnie dodajemy porcjami, grzejąc i mieszając, 100 g bromianu potasowego i odparowujemy roztwór do objętości 1000 ml. Wytrąca się żółty osad zasadowego azotanu cerowego. Roztwór rozcieńczamy wodą do 4000 ml i znów odparowujemy do 1000 ml. Czynność tę powtarzamy jeszcze kilka razy. W końcu roztwór rozcieńczamy do 5000 ml wodą, gotujemy i odstawiamy na dobę, po czym zlewamy ciecz znad osadu, a osad odsączamy i przemywamy wodą. Przesącz zadajemy 20 g bromianu potasowego, odparowujemy do objętości 100 ml, dodajemy 3000 ml wody, gotujemy i odsączamy nową, niedużą porcję zasadowego azotanu cerowego. Do osadów tego związku chemicznego dodajemy 2000 ml wody, ogrzewamy prawie do wrzenia i sączymy. Przesącze po wytrąceniu ceru nie powinny zawierać go i zalkalizowane amoniakiem nie powinny żółknąć po dodaniu dwutlenku wodoru.

Osad zasadowego azotanu cerowego gotujemy z czterokrotną ilością 3n węglanu sodowego, przemywamy go przez dekantację, odsączamy i wymywamy wodą. Rozpuszczamy go następnie na gorąco w 16n kwasie azotowym, dodając dwutlenku wodoru, aby zredukować azotan cerowy do azotanu cerawego. Po zagęszczeniu roztwór ten badamy spektrometrycznie na obecność soli neodymu i prazeodymu. Jeśli solę te znajdują się, czynność wytrącania ceru węglanem sodowym i gotowanie go z roztworem węglanu sodowego powtarzamy raz jeszcze, aż otrzymamy czysty azotan cerawy.

$$2Ce(NO_3)_3OH + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Ce_2(OH)_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3$$

$$Ce_2(OH)_2(CO_3)_3 + 6HNO_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2Ce(NO_3)_3 + O_2 + 5H_2O + 3CO_2$$

549. Siarczan cerawy *(Cerium sulfuricum)* $Ce_2(SO_4)_3$

$M = 568{,}44$

Własności. Tworzy bezbarwne, higroskopijne kryształy; gęstość 3,912. Rozpuszcza się w wodzie. W 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 10,1 g tej soli, w 33° — 6,95 g, w 60° — 4,06 g, a w 100° — 2,25 g.

Otrzymywanie

$$4CeO_2 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2Ce_2(SO_4)_3 + 6H_2O + O_2$$

35 g dwutlenku ceru mieszamy w parownicy porcelanowej z 35 g stężonego kwasu siarkowego i silnie ogrzewamy, aż przestaną wydzielać się dymy kwasu

siarkowego, a następnie prażymy w temp. 400—500°. Bezwodna sól powoli rozpuszcza się w wodzie. Roztwór wodny sączymy i wstawiamy do eksykatora nad kwas siarkowy. Po kilku dniach wykrystalizowuje sól dziewięciowodna $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (bezbarwne igły o gęstości 2,831). Bezwodna sól rozpuszczona w wodzie w temp. 0° i ogrzana następnie do temp. 45—50° wytrąca krystaliczny osad soli ośmiowodnej o gęstości 2,886, która traci wodę krystalizacyjną w temp. 630°.

550. Siarczan cerowy *(Cerium sulfuricum oxydatum)* $Ce(SO_4)_2$

$M = 332{,}25$

Własności. Tworzy pomarańczowe kryształy; gęstość 3,912. Rozkłada się przy ogrzaniu do temp. 195° do siarczanu cerawego. Z wodą tworzy trudno rozpuszczalny zasadowy siarczan cerowy, rozpuszczalny (z wytworzeniem soli obojętnej) w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Z roztworów wodnych krystalizuje jako sól czterowodna $Ce(SO_4)_2 4H_2O$ o $M = 404{,}31$; są to żółte kryształy rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie siarkowym.

Otrzymywanie

$$CeO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ce(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Dajemy 35 g dwutlenku ceru do parownicy porcelanowej z 42—50 g stężonego kwasu siarkowego oraz mieszamy i ogrzewamy do temp. 140° przez $^1/_2$ godz. Roztwór ochładzamy i odsączamy osad przez lejek ze szkłem porowatym, po czym przemywamy go bezwodnym kwasem octowym, dopóty, dopóki przesącz zawiera ślady kwasu siarkowego. Osad suszymy w eksykatorze nad wapnem palonym. Związek ten rozpuszczamy w możliwie małej ilości wody, dodając czystego kwasu siarkowego, i odstawiamy w eksykatorze nad kwasem siarkowym do krystalizacji. Odsączamy kryształy czterowodnej soli, wyciskamy je i suszymy w eksykatorze na porowatej porcelanie.

Analiza. Miareczkujemy roztworem siarczanu cerowego w wodzie zakwaszonej kwasem siarkowym 20 ml 0,1n siarczanu żelazawego z 10 ml stężonego kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) wobec orto-fenantroliny, do zmiany barwy czerwonobrunatnej na jasnoniebieską. 1 ml 0,1n $FeSO_4$ odpowiada 40,431 mg $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Siarczan cerowy powinien się rozpuszczać bez osadu w rozcieńczonym kwasie siarkowym.

551. Szczawian cerawy *(Cerium oxalicum)* $Ce_2(CO_2)_6 \cdot 9H_2O$

$M = 706{,}4$

Własności. Tworzy żółtawy, krystaliczny proszek. Nie rozpuszcza się prawie w wodzie (w temp. 25° — 0,0053%), etanolu i eterze, roztworach kwasu

szczawiowego i roztworach wodorotlenków potasowców; rozpuszcza się w kwasie siarkowym i solnym. Silniej ogrzany rozkłada się.

Otrzymywanie

$$Ce_2(SO_4)_3 + 3(COONH_4)_2 \longrightarrow Ce_2(COO)_6 + 3(NH_4)_2SO_4$$

57 g bezwodnego siarczanu cerawego rozpuszczamy w 400 ml wody, dodając stężonego kwasu solnego. Do roztworu tego dodajemy, przy silnym mieszaniu, gorącego, przesączonego, wodnego roztworu 38—40 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 100 ml wody. Otrzymany roztwór mieszamy i zobojętniamy stężonym amoniakiem. Wytrąca się żółtawy osad, który po kilku godzinach, gdy przejdzie w bardziej ziarniste kryształy, odsączamy i przemywamy dokładnie wodą i suszymy w temp. 30—40°. Wydajność prawie teoretyczna.

Analiza. Szczawian cerawy rozpuszcza się w kwasie solnym bez wydzielania gazu (węglany) i roztwór ten nie ciemnieje od siarkowodoru. Przesącz po gotowaniu tej soli z wodnym wodorotlenkiem sodowym nie powinien dawać osadu z chlorkiem amonowym (Al) lub z siarczkiem amonowym (Zn). Po wyprażeniu powinno pozostawać 48,4% żółtego osadu nie alkalicznego na lakmus (Ca).

552. Dwutlenek toru *(Thorium bioxydatum)* ThO_2

[Tlenek torowy]

$M = 264{,}12$

Własności. Jest to bezbarwny krystaliczny proszek; gęstość 9,69. Topi się powyżej temp. 2800°. Wrze w temp. 4400°. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozcieńczonych roztworach wodorotlenków potasowców i alkoholu; rozpuszcza się w gorącym kwasie siarkowym. Tworzy uwodniony wodorotlenek torowy $Th(OH)_4$ o $M = 300{,}15$; jest to galaretowaty, biały osad, nierozpuszczalny w wodzie, HF, NaOH, $(COOH)_2$, rozpuszczalny w kwasach.

Otrzymywanie (I)

$$Th(COO)_4 + O_2 \longrightarrow ThO_2 + 4CO_2$$

W tyglu porcelanowym prażymy szczawian toru do stałej wagi i zamiany w bezbarwny proszek. Związek ten otrzymujemy również przez prażenie azotanu torowego dopóty, dopóki wydzielają się brunatne tlenki azotu. Jako katalizator używany jest dwutlenek toru osadzony na pumeksie lub na porowatej porcelanie. (Rozbijamy biały pumeks na kawałki wielkości grochu, odsiewamy je od pyłu, gotujemy w stężonym kwasie azotowym, a następnie w wodzie i suszymy). W parownicy porcelanowej przygotowujemy roztwór 40 g azotanu torowego w 100 ml wody, dodajemy 100 g pumeksu, mieszamy i suszymy na łaźni wodnej. Pumeks, nasycony solą toru, prażymy następnie w tyglu porcelanowym, aż przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu; zawiera on ok. 15% dwutlenku toru.

Jako katalizatora można używać popiołu z koszulek auerowskich, składającego się z 99% dwutlenku toru i 1% tlenku ceru.

Otrzymywanie (II)

$$Th(NO_3)_4 + 4NH_4OH \longrightarrow Th(OH)_4 + 4NH_4NO_3$$

Przyrządzamy 20%-owy wodny roztwór dwunastowodnego azotanu torowego, sączymy go, mieszamy i dodajemy 25%-owego amoniaku, aż odczyn roztworu będzie silnie alkaliczny. Powstaje galaretowaty osad. Do roztworu z osadem dodajemy 2000 ml wody i wymywamy osad przez dekantację, aż przesącze nie zawierają amoniaku, po czym sączymy go i suszymy w temp. 30—40°. Otrzymujemy biały proszek wodorotlenku torowego.

Związek ten otrzymujemy również z surowego fosforanu torowego, otrzymanego z piasku monacytowego. Fosforan ten rozpuszczamy na gorąco w 10—20%-owym kwasie siarkowym, unikając zbytniego nadmiaru. Roztwór sączymy i neutralizujemy nieco, do powstania zmętnienia, amoniakiem, po czym sączymy i w przesączu wytrącamy tor szczawianem amonowym. Osad szczawianu torowego odsączamy, przemywamy oraz gotujemy z nadmiarem roztworu szczawianu amonowego. Szczawian torowy tworzy wówczas rozpuszczalny szczawian amonowo-torowy. Gorący roztwór sączymy i w przesączu wytrącamy szczawian torowy kwasem solnym. Osad ten odsączamy i dokładnie wymywamy, rozpuszczamy na gorąco w małym nadmiarze 10%-owego kwasu siarkowego i sączymy na gorąco. Po ochłodzeniu wypada trudno rozpuszczalny siarczan torowy $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (w temp. 0° — 0,74%, w 20° — 1,27%, w 55° — 6,76%). Siarczan ten odsączamy i przemywamy nieco wodą z lodu, rozpuszczamy we wrzącej wodzie i strącamy nadmiarem amoniaku wodorotlenek torowy. Powstały osad wymywamy przez dekantację, sączymy i suszymy.

553. Azotan torowy *(Thorium nitricum)* $Th(NO_3)_4$

$M = 480{,}15$

Własności. Tworzy bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w etanolu i wodzie. Z wodą tworzy sól dwunastowodną $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$ o $M = 696{,}34$; są to bezbarwne, higroskopijne kryształy, rozkładające się przy ogrzaniu do temp. 500°, bardzo dobrze rozpuszczalne w etanolu i wodzie. Azotan torowy tworzy również sól czterowodną $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$.

Otrzymywanie

$$Th(OH)_4 + 4HNO_3 \longrightarrow Th(NO_3)_4 + 4H_2O$$

300 g wodorotlenku torowego (otrzymanego z wytrącenia siarczanu torowego amoniakiem) rozpuszczamy na gorąco w 400—500 ml stężonego kwasu

azotowego ($d = 1{,}42$). Otrzymany roztwór sączymy i odparowujemy na łaźni do sucha. Pozostaje czterowodny azotan torowy, który po krystalizacji z wody daje sól dwunastowodną. Azotan torowy można również otrzymać ze szczawianu torowego gotując go z nadmiarem stężonego kwasu azotowego, aż przestaną się wydzielać z cieczy brunatne tlenki azotu. Roztwór odparowujemy do sucha na łaźni wodnej.

Analiza. Azotan torowy po wyprażeniu powinien pozostawiać nie mniej niż 44% popiołu. Popiół nie powinien mieć składników rozpuszczalnych w wodzie. Azotan toru z węglanem potasowym i dwutlenkiem wodoru nie powinien dawać żółtego zabarwienia (Ce), roztwór jego nie powinien ciemnieć od siarkowodoru i siarczku amonowego (metale ciężkie).

554. Azotan uranylowy *(Uranylium nitricum; Uranium nitricum)*

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$M = 502{,}25$$

Własności. Tworzy żółte, higroskopijne kryształy; gęstość 2,81. Topi się w temp. 59°. Rozkłada się w temp. 100°. Wrze w temp. 118°. Dobrze rozpuszcza się w etanolu, metanolu, eterze, acetonie, kwasie octowym i wodzie (w 100 ml wody w temp. 0° rozpuszcza się 170 g tej soli, w 72° — 630 g. 100 g nasyconego roztworu zawiera w temp. 0° 49,5 g sześciowodnej soli, w 10° — 52 g, w 20° — 55,7 g i w 50° — 67 g). W benzenie i toluenie nie rozpuszcza się.

Otrzymywanie (I)

$$3U_3O_8 + 20HNO_3 \longrightarrow 9UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 10H_2O$$

Minerał uranit (blenda smolista) rozdrabniamy na subtelny proszek i rozpuszczamy w stężonym kwasie azotowym na gorąco. Roztwór ten sączymy i odparowujemy do sucha. Pozostałość rozpuszczamy w wodzie, podgrzewamy do temp. 60—70° oraz nasycamy siarkowodorem. Roztwór odstawiamy na 2 dni w zamkniętej flaszce i odsączamy wytrącone zanieczyszczenia. Przesącz zagęszczamy do syropu i dodajemy, na gorąco, stężonego kwasu azotowego, gotujemy ze stężonym kwasem azotowym, by związek żelazawy utlenić do żelazowego. Roztwór odparowujemy, rozpuszczamy w wodzie pozostałość i strącamy uran z zanieczyszczeniami neutralizując amoniakiem. Wytrąca się żółty uranian amonowy, który odsączamy i przemywamy. Osad ten rozpuszczamy na gorąco w roztworze węglanu amonowego. Roztwór sączymy od osadu zawierającego żelazo. Do przesączu dodajemy nieco siarczku amonowego, aby wytrącić cynk i mangan. Osad odsączamy i przemywamy. Przesącz gotujemy w parownicy porcelanowej. Wytrąca się węglan uranylowy przez rozkład węglanu uranylo-amonowego znajdującego się w roztworze; dokładnie przemywamy go wodą i prażymy do zamiany w U_3O_8. Związek ten po ochłodzeniu rozpuszczamy na

gorąco w nadmiarze stężonego kwasu azotowego, odparowujemy przesączony roztwór do sucha, aby usunąć nadmiar kwasu azotowego, i krystalizujemy pozostałość z wody.

$$UO_2(NO_3)_2 + 3(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3 + 2NH_4NO_3$$

$$UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow UO_2CO_3 + 4NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$6UO_2CO_3 \longrightarrow 2U_3O_8 + 6CO_2 + O_2$$

Węglan uranylo-amonowy $UO_2CO_32(NH_4)_2CO_2 \cdot 2H_2O$ ($M = 558{,}33$) tworzy żółte kryształy o gęstości 2,773; rozkłada się w temp. 100° (gotowany z wodą) do węglanu uranylowego; rozpuszcza się w wodzie (w 100 ml wody w temp. 19° rozpuszcza się 6,04 g tej soli), w roztworze węglanu amonowego i w nasyconym wodnym kwasie siarkowym. Węglan uranylowy nie rozpuszcza się w wodzie.

Otrzymywanie (II)

$$6UO_2HPO_4 + 6Sn + 20HNO_3 \longrightarrow 6UO_2(NO_3)_2 + 3(2SnO_2 \cdot P_2O_5) + \\ + 8NO + 13H_2O$$

Odpadki uranylowe z laboratorium zawierają fosforan uranylowy UO_2HPO_4 nierozpuszczalny w wodzie. Rozpuszczalne w wodzie niepotrzebne inne sole uranylowe wytrącamy jako nierozpuszczalny fosforan uranylowy, dodając roztworu ortofosforanu dwusodowego. Osady te dokładnie wymywamy wrzącą wodą, dodajemy nadmiar stężonego kwasu azotowego i cyny, po czym gotujemy. Wydzielają się brunatne tlenki azotu, żółty fosforan uranylu rozpuszcza się, a wytrąca się biały osad kwasu metacynowego i produktu przyłączenia kwasu fosforowego do uwolnionego tlenku cynowego. Brak uranu w osadzie wskazuje na koniec reakcji (osad ogrzewany z kwasem azotowym sączymy — przesącz nie powinien dawać brunatnego osadu z żelazocyjankiem potasowym), jak również brak kwasu fosforowego w przesączu (brak żółtego osadu po ogrzaniu z mieszaniną molibdenową). Osad odsączamy od przesączu zawierającego azotan uranylowy. Przesącz odparowujemy do sucha, a pozostałość krystalizujemy z wody.

Azotan uranylowy otrzymany jakąkolwiek metodą możemy oczyścić przez rozpuszczenie w eterze i zagęszczenie przesączonego roztworu eterowego do krystalizacji.

Otrzymywanie (III)

$$UO_2HPO_4 + 3K_2CO_3 \longrightarrow UO_2CO_3 \cdot 2K_2CO_3 + K_2HPO_4$$

$$K_2HPO_4 + FeCl_3 \longrightarrow FePO_4 + 2KCl + HCl$$

$$K_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH \longrightarrow MgNH_4PO_4 + 2KCl + H_2O$$

$$UO_2CO_3 \cdot 2K_2CO_3 + 6HCl \longrightarrow UO_2Cl_2 + 4KCl + 3H_2O + 3CO_2$$

$$2UO_2Cl_2 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4Cl + 3H_2O$$

$$3(NH_4)_2U_2O_7 \longrightarrow 2U_3O_8 + 6NH_3 + 3H_2O + O_2$$

Laboratoryjne odpadki uranowe, zawierające fosforan uranylowy, sączymy, przemywamy i gotujemy z nadmiarem mocnego roztworu węglanu potasowego, aż prawie cały osad rozpuści się (trwa to często kilka godzin). Roztwór sączymy i w przesączu wytrącamy większość kwasu fosforowego chlorkiem żelazowym. Odsączamy osad fosforanu żelazowego, a do przesączu dodajemy mieszaniny magnezowej, aby strącić resztę kwasu fosforowego pod postacią fosforanu amonowo-magnezowego, który odsączamy po upływie doby. Przesącz nie powinien zawierać kwasu ortofosforowego (reakcja z mieszaniną molibdenową przesączu zakwaszonego kwasem azotowym). Przesącz zakwaszamy kwasem solnym do rozpuszczenia powstającego osadu i z roztworu wygotowujemy dwutlenek węgla. Z roztworu tego wytrącamy żółty uranian amonowy, dodając mocnego amoniaku w małym nadmiarze. Osad odsączamy, przemywamy wodą, suszymy i prażymy w tyglu porcelanowym, aż przejdzie w U_3O_8. Związek ten rozpuszczamy na gorąco w kwasie azotowym, sączymy i odparowujemy do sucha, a pozostałość — azotan uranylowy — krystalizujemy z eteru.

Węglan uranylo-potasowy $UO_2CO_3 2K_2CO_3$ ($M = 606{,}54$) tworzy żółte kryształy. Ogrzane do temp. 300° odszczepiają dwutlenek węgla. Nie rozpuszcza się w etanolu; rozpuszcza się w wodzie (w 100 ml w temp. 15° rozpuszcza się 7,4 g). Rozkłada się podczas gotowania w gorącej wodzie.

Analiza. Azotan uranylu nie powinien zawierać więcej, jak: 5 mg% części nierozpuszczalnych w wodzie, 5 mg% Cl, 5 mg% SO_4, 0,5 mg% metali ciężkich (Pb), 1 mg% Fe, 0,1% soli potasowców i wapniowców jako siarczany, 4 mg% Ca, 20 mg% Na, 60 mg% soli uranowych jako U^{4+} mianowanych w silnie kwaśnym roztworze (H_2SO_4) 0,1n nadmanganianem potasu · 1 ml 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 12 mg U^{4+}.

555. Octan uranylowy *(Uranylium aceticum)* $UO_2(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$

$$M = 424{,}22$$

Własności. Tworzy żółte kryształy; gęstość 2,893. W temp. 110° traci wodę krystalizacyjną. Rozkłada się w temp. 275°. Rozpuszcza się w eterze i etanolu oraz w zimnej wodzie (w 100 ml wody w temp. 15° rozpuszcza się 7,694 g). Hydrolizuje w gorącej wodzie.

Otrzymywanie

$$2UO_2(NO_3)_2 \longrightarrow 2UO_3 + 4NO_2 + O_2\uparrow$$

$$2UO_3 + 4CH_3CO_2H \longrightarrow 2UO_2(O_2CCH_3)_2 + 2H_2O$$

50 g sproszkowanego, krystalicznego azotanu uranylowego ogrzewamy ostrożnie do odpędzenia wody, a następnie nieco silniej, aby wydzielały się

brunatne tlenki azotu (nie wyżej niż 250—300°). Nie należy ogrzewać zbyt silnie (najlepiej umieścić tygiel w suszarce o stałej temperaturze lub w łaźni metalowej czy olejowej), ponieważ tworzy się U_3O_8. Gdy tlenki azotu przestaną wydzielać się, ochładzamy żółtoczerwoną pozostałość, rozcieramy ją na proszek i rozpuszczamy we wrzącym, lodowatym kwasie octowym (160 do 200 g), aż powstanie żółty roztwór, który sączymy i odparowujemy do sucha. Suchą pozostałość krystalizujemy z wody z kwasem octowym lub z kwasu octowego. Przesącze zawierają nierozłożony azotan uranylowy. Krystaliczna sól ostrożnie ogrzewana ciemnieje i w temp. 275° przechodzi w sól bezwodną.

Analiza. Octan uranylu powinien zawierać najwyżej: 5 mg% części nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie octowym, 0,75% Cl, 10 mg% SO_4, 0,5 mg% metali ciężkich (Pb), 1 mg% Fe, 50 mg% potasowców i wapniowców jako siarczany, 4 mg% Ca, 5 mg% Na i 30 mg% soli uranowych jako U^{4+} (miareczkowanych w roztworze 20%-owego kwasu siarkowego 0,1n $KMnO_4$).

Roztwór octanu uranylo-cynkowego

Rozpuszczamy 10 g octanu uranylowego w 6 g 30%-owego kwasu octowego i 34 ml wody. Roztwór sączymy i mieszamy z przesączonym roztworem 30 g octanu cynkowego w 3 g 30%-owego kwasu octowego i 37 ml wody. Po dwóch dniach roztwór sączymy ponownie.

556. Uranian amonowy *(Ammonium uranicum)* $(NH_4)_2U_2O_7$

$M = 624{,}42$

Własności. Tworzy żółty proszek nierozpuszczalny w wodzie.

Otrzymywanie

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Rozpuszczamy 20 g azotanu uranylowego w 100 ml wody, sączymy ten roztwór, mieszamy go i dodajemy 25%-owego amoniaku do alkalicznego odczynu (10—15 ml). Powstaje żółty, krystaliczny osad, który odsączamy po kilku godzinach, przemywamy i suszymy w temp. 40—50°.

TABLICE

I. Gęstości roztworów wodnych metanolu 15°/4°

% wagowy	% objętościowy	gęstość	% wagowy	% objętościowy	gęstość
1	1,25	0,99727	38	44,92	0,94067
2	2,50	0,99543	39	46,02	0,93894
3	3,75	0,99370	40	47,11	0,93720
4	4,99	0,99198	41	48,20	0,93543
5	6,22	0,99029	42	49,28	0,93365
6	7,45	0,98864	43	50,35	0,93185
7	8,68	0,98701	44	51,42	0,93001
8	9,91	0,98547	45	52,49	0,92815
9	11,13	0,98394	46	53,54	0,92627
10	12,35	0,98241	47	54,60	0,92436
11	13,56	0,98093	48	55,64	0,92242
12	14,77	0,97945	49	56,68	0,92048
13	15,98	0,97802	50	57,71	0,91852
14	17,18	0,97660	51	58,74	0,91653
15	18,38	0,97518	52	59,76	0,91451
16	19,58	0,97377	53	60,77	0,91248
17	20,77	0,97237	54	61,78	0,91044
18	21,96	0,97096	55	62,78	0,90839
19	23,15	0,96955	56	63,78	0,90631
20	24,33	0,96814	57	64,77	0,90421
21	25,51	0,96673	58	65,75	0,90210
22	26,69	0,96533	59	66,73	0,89996
23	27,86	0,96392	60	67,69	0,89781
24	29,03	0,96251	61	68,65	0,89563
25	30,19	0,96108	62	69,61	0,89341
26	31,35	0,95963	63	70,55	0,89117
27	32,51	0,95817	64	71,49	0,88890
28	33,66	0,95668	65	72,42	0,88662
29	34,81	0,95518	66	73,34	0,88433
30	35,95	0,95366	67	74,26	0,88203
31	37,09	0,95213	68	75,17	0,87971
32	38,22	0,95056	69	76,08	0,87739
33	39,35	0,94896	70	76,98	0,87507
34	40,48	0,94734	71	77,86	0,87271
35	41,59	0,94570	72	78,75	0,87033
36	42,71	0,94404	73	79,62	0,86792
37	43,82	0,94237	74	80,48	0,86546

% wagowy	% objętościowy	gęstość	% wagowy	% objętościowy	gęstość
75	81,34	0,86300	88	91,72	0,82937
76	82,18	0,86051	89	92,46	0,82667
77	83,02	0,85801	90	93,19	0,82396
78	83,86	0,85551	91	93,92	0,82124
79	84,68	0,85300	92	94,63	0,81849
80	85,50	0,85048	93	95,33	0,81568
81	86,31	0,84794	94	96,02	0,81285
82	87,11	0,84556	95	96,70	0,80999
83	87,90	0,84274	96	97,37	0,80713
84	88,64	0,84009	97	98,04	0,80428
85	89,45	0,83742	98	98,70	0,80143
86	90,21	0,83475	99	99,35	0,79859
87	90,97	0,83207	100	100,00	0,79577

II. Gęstości roztworów wodnych etanolu

(etanol w procentach wagowych).

%	15°/15°	20°/20°	25°/25°	%	15°/15°	20°/20°	25°/25°
0	1,00000	1,00000	1,00000	27	0,96228	0,96037	0,95856
1	0,99812	0,99813	0,99811	28	0,96080	0,95880	0,95689
2	0,99629	0,99629	0,99627	29	0,95927	0,95717	0,95520
3	0,99451	0,99451	0,99447	30	0,95769	0,95551	0,95345
4	0,99281	0,99279	0,99274	31	0,95607	0,95381	0,95168
5	0,99118	0,99113	0,99106	32	0,95440	0,95207	0,94986
6	0,98963	0,98955	0,98945	33	0,95269	0,95028	0,94802
7	0,98815	0,98802	0,98788	34	0,95094	0,94847	0,94613
8	0,98670	0,98653	0,98634	35	0,94915	0,94662	0,94422
9	0,98528	0,98505	0,98481	36	0,94732	0,94473	0,94227
10	0,98390	0,98361	0,98330	37	0,94546	0,94281	0,94031
11	0,98256	0,98221	0,98184	38	0,94355	0,94086	0,93830
12	0,98126	0,98084	0,98039	39	0,94161	0,93886	0,93626
13	0,97999	0,97948	0,97897	40	0,93964	0,93684	0,93421
14	0,97875	0,97816	0,97757	41	0,93764	0,93479	0,93212
15	0,97754	0,97687	0,97619	42	0,93559	0,93272	0,93001
16	0,97637	0,97560	0,97484	43	0,93352	0,93062	0,92787
17	0,97518	0,97431	0,97346	44	0,93143	0,92849	0,92571
18	0,97398	0,97301	0,97207	45	0,92933	0,92636	0,92355
19	0,97276	0,97169	0,97065	46	0,92721	0,92421	0,92137
20	0,97152	0,97036	0,96922	47	0,92506	0,92204	0,91917
21	0,97028	0,96901	0,96778	48	0,92291	0,91986	0,91697
22	0,96902	0,96763	0,96630	49	0,92075	0,91766	0,91475
23	0,96773	0,96624	0,96481	50	0,91856	0,91546	0,91251
24	0,96642	0,96483	0,96329	51	0,91635	0,91322	0,91026
25	0,96508	0,96339	0,96176	52	0,91412	0,91097	0,90799
26	0,96371	0,96190	0,96018	53	0,91189	0,90872	0,90571

%	15°/15°	20°/20°	25°/25°	%	15°/15°	20°/20°	25°/25°
54	0,90964	0,90645	0,90343	78	0,85336	0,84985	0,84650
55	0,90738	0,90418	0,90113	79	0,85092	0,84740	0,84404
56	0,90512	0,90191	0,89883	80	0,84846	0,84494	0,84157
57	0,90285	0,89962	0,89654	81	0,84599	0,84245	0,83909
58	0,90058	0,89733	0,89423	82	0,84350	0,83997	0,83659
59	0,89830	0,89502	0,89191	83	0,84101	0,83747	0,83408
60	0,89601	0,89271	0,88959	84	0,83850	0,83496	0,83156
61	0,89371	0,89040	0,88725	85	0,83598	0,83242	0,82902
62	0,89137	0,88807	0,88491	86	0,83343	0,82987	0,82646
63	0,88907	0,88574	0,88256	87	0,83086	0,82729	0,82389
64	0,88674	0,88339	0,88020	88	0,82826	0,82469	0,82128
65	0,88441	0,88104	0,87783	89	0,82564	0,82207	0,81865
66	0,88207	0,87869	0,87547	90	0,82299	0,81942	0,81600
67	0,87971	0,87632	0,87309	91	0,82030	0,81674	0,81331
68	0,87736	0,87396	0,87071	92	0,81759	0,81401	0,81060
69	0,87500	0,87158	0,86833	93	0,81484	0,81127	0,80785
70	0,87263	0,86920	0,86593	94	0,81205	0,80848	0,80507
71	0,87025	0,86680	0,86352	95	0,80922	0,80567	0,80225
72	0,86785	0,86440	0,86110	96	0,80636	0,80280	0,79939
73	0,86545	0,86200	0,85869	97	0,80344	0,79988	0,79648
74	0,86304	0,85958	0,85626	98	0,80045	0,79688	0,79349
75	0,86063	0,85716	0,85383	99	0,79739	0,79383	0,79045
76	0,85822	0,85473	0,85140	100	0,79429	0,79074	0,78736
77	0,85579	0,85230	0,84895				

III. Gęstości stężonych roztworów wodnych etanolu w temp. 20°

(etanol w procentach wagowych)

%		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
95	0,80	424	395	367	338	310	281	253	224	195	166
96		138	109	080	051	022	993	963	934	905	875
97	0,79	846	816	787	757	727	698	668	638	608	578
98		547	517	487	456	426	396	365	335	305	274
99		243	213	182	151	120	089	059	028	997	966
100	0,78	934									

IV. Gęstości roztworów wodnych acetonu w temp. 25°

(aceton w procentach wagowych)

%	Gęstość	%	Gęstość	%	Gęstość
0	0,997	35	0,945	70	0,869
5	0,990	40	0,937	75	0,856
10	0,983	45	0,927	80	0,843
15	0,976	50	0,916	85	0,830
20	0,969	55	0,904	90	0,816
25	0,961	60	0,893	95	0,802
30	0,954	65	0,881	100	0,786

V. Gęstości roztworów wodnych kwasu mrówkowego w 20°/4°

%	Gęstość	g w l	%	Gęstość	g w l	%	Gęstość	g w l
0	0,9982		34	1,0823	368,0	68	1,1604	789,1
1	1,0019	10,02	35	1,0847	379,6	69	1,1628	802,3
2	1,0044	20,09	36	1,0871	391,4	70	1,1655	815,9
3	1,0070	30,21	37	1,0895	403,1	71	1,1677	829,1
4	1,0093	40,37	38	1,0919	414,9	72	1,1702	842,5
5	1,0115	50,58	39	1,0940	426,7	73	1,1728	856,1
6	1,0141	60,85	40	1,0963	438,5	74	1,1752	869,6
7	1,0170	71,19	41	1,0990	450,6	75	1,1769	882,7
8	1,0196	81,57	42	1,1015	462,6	76	1,1785	895,7
9	1,0221	91,99	43	1,1038	474,6	77	1,1801	908,7
10	1,0246	102,5	44	1,1062	486,7	78	1,1818	921,8
11	1,0271	113,0	45	1,1085	498,6	79	1,1837	935,1
12	1,0296	123,6	46	1,1108	511,0	80	1,1860	948,8
13	1,0321	134,2	47	1,1130	523,1	81	1,1876	962,0
14	1,0345	144,8	48	1,1157	535,5	82	1,1896	975,5
15	1,0370	155,6	49	1,1185	548,1	83	1,1914	988,9
16	1,0393	166,3	50	1,1207	560,4	84	1,1929	1002
17	1,0417	177,1	51	1,1223	572,4	85	1,1953	1016
18	1,0441	187,9	52	1,1244	584,7	86	1,1976	1030
19	1,0464	198,8	53	1,1269	597,3	87	1,1994	1043
20	1,0488	209,8	54	1,1295	609,9	88	1,2012	1057
21	1,0512	220,8	55	1,1320	622,6	89	1,2028	1070
22	1,0537	231,8	56	1,1342	635,3	90	1,2044	1084
23	1,0561	242,9	57	1,1361	647,6	91	1,2059	1097
24	1,0585	254,0	58	1,1381	660,1	92	1,2078	1111
25	1,0609	265,2	59	1,1401	672,7	93	1,2099	1125
26	1,0633	276,5	60	1,1424	685,4	94	1,2117	1139
27	1,0656	287,7	61	1,1448	689,3	95	1,2140	1153
28	1,0681	299,1	62	1,1473	711,3	96	1,2158	1167
29	1,0705	310,4	63	1,1493	724,1	97	1,2170	1180
30	1,0729	321,9	64	1,1517	737,1	98	1,2183	1194
31	1,0753	333,3	65	1,1543	750,3	99	1,2202	1208
32	1,0777	344,9	66	1,1565	763,3	100	1,2212	1221
33	1,0800	356,4	67	1,1584	776,1			

VI Gęstości roztworów wodnych kwasu octowego 20°/4°

%	Gęstość	g w l	%	Gęstość	g w l	%	Gęstość	g w l
0	0,9982		34	1,0428	354,6	68	1,0678	726,1
1	0,9996	9,99	35	1,0438	365,3	69	1,0682	737,1
2	1,0012	20,02	36	1,0449	376,2	70	1,0685	748,0
3	1,0025	30,08	37	1,0459	387,0	71	1,0687	758,8
4	1,0040	40,16	38	1,0469	397,8	72	1,0690	769,7
5	1,0055	50,28	39	1,0479	408,7	73	1,0693	780,6
6	1,0069	60,41	40	1,0488	419,5	74	1,0694	791,4
7	1,0083	70,58	41	1,0498	430,4	75	1,0696	802,2
8	1,0097	80,78	42	1,0507	441,3	76	1,0698	813,0
9	1,0111	91,00	43	1,0516	452,2	77	1,0699	823,8
10	1,0125	101,3	44	1,0525	463,1	78	1,0700	834,6
11	1,0139	111,5	45	1,0534	474,0	79	1,0700	845,3
12	1,0154	121,8	46	1,0542	484,9	80	1,0700	856,0
13	1,0168	132,2	47	1,0551	495,9	81	1,0699	866,6
14	1,0182	142,5	48	1,0559	506,8	82	1,0698	877,2
15	1,0195	152,9	49	1,0567	517,8	83	1,0696	887,8
16	1,0209	163,3	50	1,0575	528,8	84	1,0693	898,2
17	1,0223	173,8	5	1,0582	539,7	85	1,0689	908,6
18	1,0236	184,2	52	1,0590	550,7	86	1,0685	918,9
19	1,0250	194,8	53	1,0597	561,6	87	1,0680	929,2
20	1,0263	205,3	54	1,0604	572,6	88	1,0675	939,4
21	1,0276	215,8	55	1,0611	583,6	89	1,0668	949,5
22	1,0288	226,3	56	1,0618	594,6	90	1,0661	959,5
23	1,0301	236,9	57	1,0624	605,6	91	1,0652	969,3
24	1,0313	247,5	58	1,0631	616,6	92	1,0643	979,2
25	1,0326	258,2	59	1,0637	627,6	93	1,0632	988,8
26	1,0338	268,8	60	1,0642	638,5	94	1,0619	998,2
27	1,0349	279,4	61	1,0648	649,5	95	1,0605	1007
28	1,0361	290,1	62	1,0635	660,5	96	1,0588	1016
29	1,0372	300,8	63	1,0658	671,5	97	1,0570	1025
30	1,0384	311,5	64	1,0662	682,4	98	1,0549	1034
31	1,0395	322,2	65	1,0666	693,3	99	1,0524	1042
32	1,0406	333,0	66	1,0671	704,3	100	1,0498	1050
33	1,0417	343,8	67	1,0675	715,2			

UZUPEŁNIENIA

ANALIZA NA ZANIECZYSZCZENIA

Niewielkie ilości zanieczyszczeń w związkach chemicznych oznaczamy w przybliżeniu metodami turbidometrycznymi i kolorymetrycznymi porównując zmętnienia lub zabarwienia, które powstają po dodaniu odpowiednich odczynników do roztworów tych cial, ze zmętnieniami lub zabarwieniami, które powstają po dodaniu tychże odczynników do roztworów wzorcowych o znanej zawartości zanieczyszczeń.

Wzorcowe roztwory do analizy chemicznej zanieczyszczeń

Roztwór	mg/l	Zawiera mg/ml	Roztwór	mg/l	Zawiera mg/ml
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	176	Al 0,01	KJ	13,08	J 0,01
$AgNO_3$	15,75	Ag 0,01	KJO_3	12,2	JO_3 0,01
As_2O_3 z 0,5 ml NaOH ($d = 1{,}168$)	13	As 0,01	KNO_3	25,86	K 0,01
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	17,8	Ba 0,01	KCN	10	KCN 0,01
Bi z 0,7 ml HNO_3 ($d = 1{,}3$)	10,0	Bi 0,01	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	101,3	Mg 0,01
KBr	14,9	Br 0,01	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	40,6	Mn 0,01
$KBrO_3$	13,06	BrO_3 0,01	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 24H_2O$	18,4	Mo 0,01
			NH_4Cl	29,7	NH_4 0,01
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	65	CO_2 0,01			N 0,007766
KCN	25,03	CN 0,01	$NaNO_2$	15,0	NO_2 0,01
NH_4SCN	13,1	CNS 0,01	$NaNO_3$	13,7	NO_3 0,01
$(CO_2H)_2 \cdot 2H_2O$	14	$C_2H_2O_4$ 0,01	NaCl	25,4	Na 0,01
$[CH(OH)(CO_2H)]_2$	10	$C_4H_6O_6$ 0,01	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	47,9	Ni 0,01
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	54,8	Ca 0,01	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	37,7	PO_4 0,01
Chloramina T	79,4	Cl 0,01	$Pb(NO_3)_2$	16,0	Pb 0,01
NaCl	16,5	Cl 0,01	$Na_2S \cdot 9H_2O$	70,5	H_2S 0,01
$KClO_3$	14,7	ClO_3 0,01	$Na_2S \cdot 9H_2O$	74,92	S 0,01
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	49,38	Co 0,01	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	31,5	SO_3 0,01
$Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$	39,3	Cu 0,01	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	33,5	SO_4 0,01
NaF	22,1	F 0,01	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	22,1	S_2O_3 0,01
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ z 0,1 ml H_2SO_4 ($d = 1{,}84$)	49,8	Fe^{++} 0,01	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	13,31	WO_4 0,01
$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ z 1 ml H_2SO_4 ($d = 1{,}11$)	86,3	Fe^{+++} 0,01	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	44,0	Zn 0,01
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	19,93	$Fe(CN)_6$ 0,01			

Jako wzorców używamy roztworów związków chemicznych podanych w załączonej tablicy. Do oznaczania bierzemy ilość mililitrów tych roztworów, która odpowiada najwyższej dopuszczalnej ilości mg% zanieczyszczenia w badanym związku chemicznym, dodajemy do nich 10-krotną objętość destylowanej wody oraz ewentualnie, w zależności od wykonywanego oznaczenia, rozcieńczamy ten roztwór 1—3-krotną objętością wody, po czym dodajemy przepisaną objętość odpowiednich odczynników powodujących zmętnienie lub zabarwienie. Powstałe zmętnienie lub zabarwienie muszą być słabsze od zmętnienia lub zabarwienia wytworzonego w roztworze 1 g badanej substancji w tejże samej objętości wody, co roztwór wzorcowy po dodaniu tychże objętości odczynników.

Na przykład, gdy najwyższa dopuszczalna ilość jonów chlorku w badanym związku chemicznym może wynosić 0,5 mg%, bierzemy 0,5 ml roztworu wzorcowego chlorku sodowego o zawartości 0,01 mg Cl w 1 ml, rozcieńczamy ją 4,5 ml destylowanej wody, dodajemy 10 ml wody destylowanej, 1 ml stężonego czystego kwasu azotowego i 1 ml 0,1n azotanu srebrowego. Po wymieszaniu powstaje zmętnienie, które musi być takie samo (lub silniejsze) od zmętnienia powstałego przez dodanie 1 ml stężonego kwasu azotowego i 1 ml 0,1n azotanu srebrowego do roztworu 1 g badanej substancji w 15 ml wody.

Wykonanie reakcji

Glin (Al)

1. Do 6,5—7 ml badanego roztworu dodajemy: 0,1 ml stężonego kwasu solnego i 1 g octanu sodowego oraz 0,1 ml 2%-owego metanolowego roztworu moryny. Roztwór wytrząsamy; po 10 min porównujemy powstałą zielonożółtą fluorescencję roztworu z fluorescencją płynu wzorcowego.

2. Można również do 10 ml badanego roztworu dodawać 0,2 ml lodowatego kwasu octowego, 1 mg octanu sodowego i 0,1 ml 2%-owego roztworu moryny.

Srebro (Ag)

Do 10—25 ml badanego roztworu dodajemy 2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}11$). Po godzinie porównujemy zmętnienie otrzymanego roztworu ze zmętnieniem roztworu wzorcowego.

Arsen (As)

1. W aparacie Marsha umieszczamy 20 g granulowanego cynku nie zawierającego arsenu i 50—100 ml 20%-owego kwasu siarkowego również nie zawierającego arsenu. Cynk można uaktywnić przez poprzednie nadżarcie go kwasem siarkowym lub stężonym kwasem solnym dodając 2 ml 2%-owego roztworu siarczanu miedziowego.

Gdy wydzielanie wodoru w aparacie Marsha odbywa się intensywnie, wlewamy badany roztwór ogrzewając szklaną rurkę aparatu palnikiem. W przewężeniu rurki tworzy się zwierciadło arsenowe. Reakcja kończy się po godzi-

nie; cały arsen gromadzi się w rurce. Powstałe zwierciadło arsenowe nie może być większe i ciemniejsze od otrzymanego w tym aparacie zwierciadła z roztworem wzorcowym zawierającym arsen.

2. Określenie to można też przeprowadzić w aparacie Gutzeita. Kołbka do otrzymywania wodoru z cynku i kwasu zamknięta jest korkiem kauczukowym, w którym umieszczono rurkę szklaną (o średnicy 8—10 mm) z warstwą (5 cm) waty nasyconej 4,5%-owym roztworem octanu ołowiawego (pochłaniającą siarkowodór, który może tworzyć się ze związków siarkowych). Rurkę zamykamy korkiem kauczukowym z rurką szklaną o długości 12 cm i średnicy 2,5—3 mm, w której znajduje się pasek bibuły nasyconej 5%-owym alkoholowym roztworem bromku rtęciowego (wysuszonej uprzednio).

Gdy w kolbce intensywnie wytwarza się wodór z cynku i kwasu, dodajemy do niej badany roztwór. Arsenowodór wydzielający się wraz z wodorem tworzy na bibule z bromkiem rtęciowym żółtą plamę. Po godzinie porównujemy wielkość i intensywność tej plamy z plamą otrzymaną w tych samych warunkach z wzorcowym roztworem arsenu. Nie powinna być ona większa i intensywniej zabarwiona od plamy z roztworem wzorcowym.

3. Mieszamy 0,1—2 ml roztworu badanego ciała z 10 ml stężonego kwasu solnego i z 3 ml roztworu podfosforynu sodowego [2 g podfosforynu sodowego rozpuszczamy w 4 ml wody, mieszamy z 18 ml kwasu solnego ($d = 1{,}19$) i sączymy od wydzielonych kryształów] oraz ewentualnie możemy dodać 1 g chlorku cynawego. Po wymieszaniu roztwór ogrzewamy przez 15 min w temp. 98—100°. Ściemnienie roztworu nie powinno być silniejsze od ściemnienia spowodowanego w tych samych warunkach przez roztwór wzorcowy.

Bar (Ba)

Do 18 ml badanego roztworu dodajemy 2 ml 1n H_2SO_4, po czym po godzinie porównujemy powstałe zmętnienie ze zmętnieniem uzyskanym w tych samych warunkach w roztworze wzorcowym.

Bizmut (Bi)

2 ml badanego roztworu i 8 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) mieszamy z 0,05 g azydku sodowego, po czym dodajemy 1 ml 1,66%-owego roztworu jodku potasowego i porównujemy po 10 min powstałe żółte zabarwienie z zabarwieniem roztworu wzorcowego.

Brom (Br)

10 ml badanego roztworu mieszamy z 1 ml roztworu czerwieni fenolowej (33 mg barwnika rozpuszczamy w 3 ml 0,1n NaOH i 100 ml wody; 25 ml otrzymanego roztworu mieszamy z 475 ml mieszaniny, 500 ml 1n NaOH i 650 ml 1n CH_3CO_2H) oraz dodajemy kroplę 2,8%-owego roztworu chloraminy T. Roztwór wytrząsamy tak długo, aż natężenie zabarwienia roztworu przestanie wzrastać. Dodajemy następne 3 krople 0,1n $Na_2S_2O_3$ i porównujemy zabarwienie z barwą roztworu wzorcowego.

Bromiany (BrO_3)

W nieobecności innych substancji utleniających 10 ml badanego roztworu zadajemy 0,1 ml świeżego 10%-owego roztworu jodku potasowego i 1 ml roztworu skrobi, po czym dodajemy 0,25 ml 1n H_2SO_4. Powstaje błękitne zabarwienie, które porównujemy z roztworem wzorcowym, lub dodajemy do roztworu z mikrobiurety 0,001n $Na_2S_2O_3$ do odbarwienia. 1 ml tego roztworu odpowiada 0,021 mg BrO_3.

Dwutlenek węgla; węglany (CO_2)

W kolbie destylacyjnej umieszczamy 15 ml badanego roztworu, dodajemy przez wkraplacz 2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$) i oddestylowujemy 5 ml roztworu do odbieralnika z 5 ml wody barytowej (3,3%). Rurka chłodnicy jest zanurzona w wodzie barytowej. Powstałe zmętnienie destylatu porównujemy ze zmętnieniem roztworu wzorcowego.

Cyjanki (CN)

Destylujemy z kolbki do odbieralnika, zawierającego 0,2 ml roztworu siarczku amonowego i 5 ml wody (rurka chłodnicy zanurzona w cieczy), 2 ml roztworu pobranego z mieszaniny 20 ml roztworu badanego związku chemicznego z 1 g dwuwęglanu sodowego. Po destylacji odparowujemy roztwór z odbieralnika do objętości 3 ml, dodajemy do pozostałości 0,2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$), chłodzimy, sączymy, rozcieńczamy wodą do 3 ml i dodajemy 0,1 ml 1%-owego roztworu chlorku żelazowego. Powstałe zabarwienie porównujemy z roztworem wzorcowym.

Destylat z badanego roztworu (3 ml) można też zadać roztworem 0,2 g siarczanu żelazawego w 10 ml wody, podgrzać do wrzenia, a po ochłodzeniu dodać 4 krople 5%-owego roztworu chlorku żelazowego i 2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$). Niebieskie zabarwienie roztworu porównujemy z roztworem wzorcowym.

Siarkocyjanki (CNS)

20 ml badanego roztworu mieszamy z 1 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$) oraz dodajemy 0,05 ml roztworu chlorku żelazowego ($d = 1{,}28$). Powstałe czerwone zabarwienie porównujemy z roztworem wzorcowym.

Szczawiany [$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$]

Do 15 ml badanego roztworu dodajemy 2,5 ml 50%-owego roztworu $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Do roztworu tego dolewamy ostrożnie na powierzchnię 10 ml alkoholu i mieszamy po upływie 10 min, a po 15 godz porównujemy powstałe zmętnienie ze zmętnieniem roztworu wzorcowego, poddanego tym samym zabiegom.

Winiany [$CH(OH)CH(OH)(COOH)_2$]

1 g sproszkowanej substancji, 0,5 g rezorcyny i 5 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) rozpuszczamy w temp. 100°. Powstały fioletowawy roztwór nie powinien być ciemniejszy od roztworu wzorcowego.

Wapń (Ca)

Do 15 ml badanego roztworu dodajemy 2,5 ml amoniaku ($d = 0{,}96$) i 2,5 ml $4^0/_0$-owego roztworu szczawianu amonowego. Roztwór mieszamy, ogrzewamy do wrzenia, szybko chłodzimy do temp. 10°, nalewamy na niego z wierzchu 10 ml alkoholu, mieszamy i po godzinie porównujemy zmętnienie roztworu ze zmętnieniem roztworu wzorcowego.

Chlor (Cl_2)

20 ml badanego roztworu zakwaszamy słabo kwasem octowym i dodajemy 1 ml roztworu skrobi z jodkiem cynkowym (2 g rozpuszczalnej skrobi i 10 g chlorku cynkowego rozpuszczamy w 50 ml wrzącej wody, ochładzamy i dodajemy do bezbarwnego roztworu 0,5 g opiłków cynkowych, 1 g jodu i 5 ml wody, po czym dopełniamy do 500 ml wodą i sączymy). Po 15 min porównujemy zbłękitnienie roztworu z wzorcowym roztworem chloraminy T.

Chlorki (Cl)

Do 15 ml badanego roztworu dodajemy 1 ml stężonego kwasu azotowego i 1 ml 0,1n azotanu srebrowego. Porównujemy powstałe zmętnienie z roztworem wzorcowym.

Chlorany (ClO_3)

Do 20 ml badanego roztworu, nie zawierającego innych substancji utleniających jodki do jodu, dodajemy 2 ml roztworu skrobi i jodku cynkowego z 5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$). Po 30 min porównujemy zbłękitnienie roztworu z roztworem wzorcowym.

Do 25 ml badanego roztworu nie zawierającego chlorków, bromków i jodków dodajemy 5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$), 10 ml $10^0/_0$-owego azotanu srebrowego i 2,5 ml $40^0/_0$-owego roztworu aldehydu mrówkowego. Po 5 minutach porównujemy powstałe zmętnienie ze zmętnieniem roztworu wzorcowego.

Kobalt (Co)

Do 5 ml badanego roztworu dodajemy 1 g siarkocyjanku amonowego, 1 g octanu amonowego i 1 ml alkoholu izoamylowego. Otrzymany roztwór wytrząsamy. Porównujemy niebieskie zabarwienie górnej warstwy z zabarwieniem tejże warstwy otrzymanej w sposób identyczny z roztworem wzorcowym.

Miedź (Cu)

Do 10 ml badanego roztworu dodajemy 0,3 ml kwasu octowego ($d = 1{,}04$), 0,15 ml $40^0/_0$-owego roztworu rodanku amonowego, 0,15 ml pirydyny, a następnie wytrząsamy z 1 ml chloroformu. Po 10 min porównujemy zabarwienie warstwy chloroformowej z zabarwieniem tej warstwy roztworu wzorcowego.

Fluor (F)

4,5 ml badanego roztworu zakwaszamy kroplą kwasu octowego ($d = 1{,}04$),

dodajemy 0,5 ml nasyconego roztworu octanu sodowego, kroplę 0,2%-owego roztworu eozyny i 0,5 ml 1%-owego roztworu octanu lantanu. Roztwór zagotowujemy, szybko chłodzimy do temp. 10°, dopełniamy do objętości 6 ml wodą i po 10 min porównujemy czerwone zmętnienie ze zmętnieniem roztworu wzorcowego.

Żelazo (Fe^{++})

1. 20 ml badanego roztworu zadajemy 0,1 g chlorowodorku hydroksylaminy, wytrząsamy i dodajemy 0,5 ml 0,5%-owego alkoholowego roztworu α-dwupirydylu, po czym wytrząsamy przez 10 min i porównujemy czerwonawy roztwór z roztworem wzorcowym.

2. Reakcję tę można również przeprowadzić w sposób następujący: 15 ml badanego roztworu, 0,5 ml kwasu octowego ($d = 1{,}04$) i 0,5 g suchego siarczynu sodowego wytrząsamy, po czym do otrzymanego roztworu dodajemy 0,25 ml roztworu α-dwupirydylu, wytrząsamy i po 10 min porównujemy powstałe zabarwienie z wzorcem.

Żelazo (Fe^{+++})

1. Do 19 ml badanego roztworu dodajemy 1 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i 2 ml 5%-owego roztworu siarkocyjanku amonowego. Powstałe zabarwienie porównujemy z wzorcem.

2. Do 10 ml badanego roztworu dodajemy 0,1 ml 30%owego H_2O_2, 2,5 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i 5 ml 5%-owego roztworu kwasu sulfosalicylowego. Porównujemy różowe zabarwienie z wzorcem.

Żelazocyjanki [$Fe(CN)_6^{++++}$]

Do 20 ml roztworu dodajemy 3 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$) i 0,05 ml 10%-owego roztworu chlorku żelazowego. Po 30 min porównujemy niebieskie lub zielononiebieskie zabarwienie roztworu z wzorcem. Niekiedy reakcję wykonujemy bez kwasu solnego.

Jod (J)

1. Do 20 g roztworu dodajemy 0,15 ml 10%-owego roztworu chlorku żelazowego i 1 ml roztworu skrobi. Po 10 min porównujemy zbłękitnienie roztworu z wzorcem.

2. 12 ml badanego roztworu 1 ml 1n kwasu siarkowego i 0,5 ml 10%-owego roztworu azotynu sodowego wytrząsamy z 1 ml chloroformu. Po 10 min porównujemy fioletowe zabarwienie chloroformu z barwą wyciągu chloroformowego z roztworu wzorcowego.

Jodany (JO_3)

11 ml badanego roztworu mieszamy z 0,3 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) i 2 ml roztworu jodku cynkowego i skrobi. Porównujemy po 5 min zbłękitnienie roztworu ze zbłękitnieniem roztworu wzorcowego.

Potas (K)

5 ml badanego roztworu zadajemy 1 ml $10^0/_0$-owego roztworu azotynokobaltanu sodowego i 5 ml alkoholu. Roztwór wytrząsamy i odstawiamy na 10 min w temp. 5°. Porównujemy powstałe żółte zmętnienie ze zmętnieniem w roztworze wzorcowym.

Cyjanek potasowy (KCN)

20 ml badanego roztworu destylujemy z 1 g dwuwęglanu sodowego do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 0,2 ml siarczku amonowego. Destylat gotujemy, zagęszczamy do objętości 3 ml, chłodzimy i dodajemy 0,2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$), po czym sączymy i dodajemy 0,2 ml $1^0/_0$-owego chlorku żelazowego. Powstały czerwony roztwór porównujemy z wzorcem.

Magnez (Mg)

Dodajemy do 10 ml badanego roztworu 1 ml $30^0/_0$-owego wodorotlenku sodowego i 0,2 ml $0{,}1^0/_0$-owego roztworu żółcieni tytanowej. Po 15 min porównujemy powstałe czerwone zabarwienie z roztworem wzorcowym.

Mangan (Mn)

20 ml badanego roztworu i 10 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$) wytrząsamy z 0,5 g bizmutanu sodowego, ogrzewamy przez 5 min w temp. 40°, sączymy przez płytkę ze szkła porowatego i porównujemy fioletowe zabarwienie przesączu z roztworem wzorcowym.

Molibden (Mo)

Do 25 ml badanego roztworu dodajemy 10 ml roztworu wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}17$) i 0,5 g ksantogenianu potasowego. Roztwór wytrząsamy i dopełniamy do objętości 40 ml wodą. Po trzech min silnie chłodzimy i szybko mieszamy z 40 ml kwasu fosforowego ($d = 1{,}12$). Silnie ochłodzony roztwór ekstrahujemy 20 ml mieszaniny: 65 obj. eteru i 35 obj. eteru naftowego. Różowe zabarwienie wyciągu porównujemy z wyciągiem z roztworu wzorcowego.

Amoniak (NH_4)

Mieszamy 50 ml roztworu badanego z 2 ml $30^0/_0$-owego wodorotlenku sodowego i 1 ml odczynnika Nesslera, po czym porównujemy żółte zabarwienie roztworu z wzorcem.

Azot ogólny (N)

145 ml badanego roztworu zadajemy 5 ml wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}3$) i 1 g sproszkowanego stopu Devarda, po czym odstawiamy na godzinę. Następnie destylujemy 75 ml tego roztworu do odbieralnika zawierającego 15 ml wody i 5 ml 0,1n kwasu siarkowego. Destylat dopełniamy wodą do objętości 100 ml, dodajemy 4 ml wodorotlenku sodowego ($d = 1{,}3$) i 1 ml odczynnika Nesslera. Powstałe żółte zabarwienie porównujemy z roztworem wzorcowym.

Azotyny (NO_2)

Mieszamy 20 ml badanego roztworu z 1 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$)

i 1 ml świeżo przyrządzonego 0,5%-owego wodnego roztworu chlorowodorku meta-fenylenodwuaminy, po czym porównujemy, po 10 min, brunatne zabarwienie roztworu z roztworem wzorcowym.

Azotany (NO_3)

1. Do 10 ml badanego roztworu dajemy 0,5 ml 1%-owego roztworu chlorku sodowego i 0,3 ml roztworu indyga [rozpuszczamy 4 g indyga w 20 g dymiącego kwasu siarkowego (10% SO_3)], ogrzewając na łaźni wodnej, po czym chłodzimy i dodajemy 128 ml wody. Przed użyciem rozcieńczamy 4 ml tego roztworu 96 ml wody i 10 ml kwasu siarkowego o $d = 1{,}84$. Po 5 min porównujemy zblednięcie roztworu z roztworem wzorcowym.

2. Próbkę związku mieszamy z 5 ml roztworu dwufenyloaminy w kwasie siarkowym (0,5 g dwufenyloaminy rozpuszczamy w 100 ml kwasu siarkowego i 20 ml wody). Po 5 min porównujemy powstałe zbłękitnienie roztworu z roztworem wzorcowym.

Sód (Na)

Do 2,2 ml badanego roztworu dodajemy 4 ml roztworu octanu uranylomagnezowego [miesza się równą objętość roztworu A: 25 g octanu uranylu w 15 ml kwasu octowego ($d = 1{,}06$), 30 ml wody rozpuszcza na gorąco i po ochłodzeniu dopełnia do 125 ml wodą, z roztworem B: 82,5 octanu magnezowego, 15 ml kwasu octowego ($d = 1{,}06$) w 50 ml wody, dopełnionym do 125 ml wodą], odstawiamy na dobę w temp. 5—10°, dodajemy 6 ml alkoholu, odstawiamy na godzinę w temp. 5—10°, sączymy powstały osad i myjemy go, aż przesącz stanie się bezbarwny. Osad rozpuszczamy w 5 ml gorącej wody i myjemy sączek 5 ml wody. Do przesączów w temperaturze pokojowej dodajemy 2 ml 2%-owego roztworu salicylanu sodowego. Porównujemy czerwoną barwę płynu z wzorcem.

Nikiel (Ni)

Do 15 ml badanego roztworu i 5 ml alkoholu dodajemy 10 ml nasyconej wody bromowej, 14 ml amoniaku ($d = 0{,}96$) i 3 ml 1%-owego roztworu (alkoholowego) dwumetyloglioksymu. Powstałe czerwonawe zabarwienie porównujemy z wzorcem.

Fosforany (PO_4)

Do 22 ml badanego roztworu dodajemy 1 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$) i 5 ml mieszaniny molibdenowej (roztwór 15 g molibdenianu amonowego w 65 ml wody zadajemy 40 ml stężonego kwasu azotowego, mieszamy i dodajemy 135 ml kwasu azotowego o $d = 1{,}15$ i po upływie doby sączymy). Roztwór ogrzewamy przez 4 godz w temp. 40—45° i porównujemy jego żółte zabarwienie z wzorcem.

Metale ciężkie (jako Pb)

15 ml badanego płynu zakwaszamy 0,5 ml kwasu octowego i nasycamy

siarkowodorem. Powstałe ciemne zabarwienie porównujemy z wzorcem z octanu ołowiawego nasyconym siarkowodorem.

Ołów (Pb)

1. 20 ml roztworu badanego zadajemy 1,2 g cyjanku potasowego i 0,1 ml amoniaku ($d = 0{,}96$), po czym ekstrahujemy trzykrotnie (po 0,5 ml) roztworem ditizonu (20 mg ditizonu rozpuszczamy w 100 ml czterochlorku węgla i przemywamy czterokrotnie, po 50 ml, mieszaniną amoniaku z wodą; stosunek składników mieszaniny: 1 cz. NH_3, 199 cz. H_2O. Wodne wyciągi sączymy, zakwaszamy 1 ml kwasu solnego o $d = 1{,}125$ i wytrząsamy z 100 ml czterochlorku węgla. Czterochlorek ten przemywamy parę razy wodą i sączymy) z 5 ml czterochlorku węgla, a następnie wytrząsamy 5 ml samego czterochlorku węgla. Wyciągi te przemywamy trzykrotnie (po 20 ml) wodą i raz 20 ml wody z 0,5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$). Roztwór czterochlorku węgla sączymy przez suchą bibułę. Wodny wyciąg zakwaszamy kwasem solnym, ekstrahujemy trzykrotnie (po 5 ml) czterochlorkiem węgla i sączymy przez ten sam sączek bibułowy.

Porównujemy zieloną barwę tego roztworu w czterochlorku węgla z roztworem wzorcowym otrzymanym tą samą metodą z wodnego roztworu wzorcowego azotanu ołowiawego.

2. 20 ml roztworu badanej soli zadajemy 0,13 ml $10^0/_0$-owego roztworu winianu sodowo-potasowego i 2 ml amoniaku ($d = 0{,}96$) oraz wytrząsamy 3 razy mieszaniną 1 ml rozcieńczonego roztworu ditizonu z 7 ml czterochlorku węgla, a następnie 1 raz 5 ml czterochlorku węgla.

Wyciągi te przemywamy czterokrotnie (po 20 ml) $2{,}5^0/_0$-owym roztworem cyjanku potasowego, trzykrotnie (po 20 ml) wodą, a następnie raz 20 ml wody z 0,5 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$). Wyciąg w czterochlorku węgla sączymy przez suchą bibułę i porównujemy jego barwę z wzorcem.

Rozcieńczony roztwór ditizonu otrzymujemy przez zmieszanie 1 obj. zwykłego roztworu ditizonu z 2 obj. czterochlorku węgla.

Siarkowodór (H_2S) i siarczki (S)

Do 20 ml badanego roztworu dodajemy 0,3 ml alkalicznego roztworu octanu ołowiawego (2 ml $10^0/_0$-owego roztworu octanu ołowiawego mieszamy z wodnym wodorotlenkiem sodowym o $d = 1{,}17$, aż powstały osad rozpuści się w nadmiarze wodorotlenku). Ściemnienie roztworu porównujemy z wzorcem.

Siarczyny (SO_3)

1. Roztwór 10 ml badanego związku mieszamy z 0,05 ml roztworu zieleni malachitowej z fuksyną (mieszamy 90 ml roztworu 25 mg fuksyny w 100 ml wody z 30 ml roztworu 25 mg zieleni malachitowej w 100 ml wody). Odbarwienie roztworu porównujemy z odbarwieniem tegoż odczynnika po dodaniu roztworu wzorcowego.

2. 15 ml badanego roztworu wytrząsamy z 0,15—0,4 ml 0,01n roztworu

jodu i 1 ml roztworu skrobi. Porównujemy odbarwienie niebieskiego roztworu z odbarwieniem tej samej ilości roztworu jodu ze skrobią po dodaniu wzorcowego roztworu siarczynu sodowego.

Tiosiarczany (S_2O_3)

1. 10—20 ml badanego roztworu mieszamy z 1—50 ml 0,01n roztworu jodu i 1 ml roztworu skrobi. Odbarwienie roztworu porównujemy z wzorcem.

2. 20 ml badanego roztworu i 1 ml 0,1n azotanu srebrowego zadajemy 5 ml kwasu azotowego ($d = 1{,}15$), wytrząsamy i zostawiamy w zamkniętym naczyniu na 5 min. Porównujemy powstałe zabarwienie z roztworem wzorcowym.

Siarczany (SO_4)

Do 15 ml badanego roztworu dodajemy 0,3 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$) i 2,5 ml $5^0/_0$-owego roztworu chlorku barowego. Po 1—15 godz porównujemy powstałe zmętnienie ze zmętnieniem roztworu wzorcowego.

Selen (Se)

Próbkę substancji ogrzewamy przez minutę na łaźni wodnej z 20 g kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) i 0,01 g fosforanu kodeiny. Powstałe zabarwienie porównujemy z zabarwieniem roztworu wzorcowego (0,001 g Se w 1 ml odpowiada 3,331 g $Na_2SeO_35H_2O$ w 1000 ml wody).

Cynk (Zn)

10 ml badanego roztworu mieszamy z 2 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$) i 0,3 ml świeżo przygotowanego $3^0/_0$-owego roztworu żelazocyjanku potasowego. Roztwór wytrząsamy i po 15 min porównujemy ze zmętnieniem roztworu wzorcowego.

Części niestrącalne siarkowodorem

10—100 ml badanego roztworu nasycamy siarkowodorem. Odsączamy osad. Próbkę przesączu zadajemy 0,5 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}11$), odparowujemy, prażymy do stałej wagi i ważymy.

Części nierozpuszczalne

Próbkę związku chemicznego rozpuszczamy w rozpuszczalniku (wodzie, wodzie z kwasami, NaOH, NH_4OH, alkoholu, eterze itd.), sączymy przez tygiel o dnie z porowatego szkła, przemywamy osad i suszymy go w temp. 105° do stałej wagi.

Popiół siarczanowy. Popiół zwykły

Próbkę związku chemicznego spopielamy w tyglu, zadajemy 0,5—1 ml stężonego kwasu siarkowego i prażymy do stałej wagi, po czym ważymy. Popiół zwykły otrzymujemy prażąc substancję bez kwasu siarkowego.

Strata wagi przy suszeniu

Próbkę związku chemicznego suszymy w suszarce w temp. 105—120—150° do stałej wagi.

Krzemionka (SiO_2)

10—50 ml roztworu do badania zadajemy 5 ml stężonego kwasu solnego i odparowujemy na łaźni wodnej do sucha. Osad zwilżamy kwasem solnym ($d = 1{,}19$) i po 15 min znów odparowujemy na łaźni piaskowej. Osad mieszamy na gorąco z 100 ml wody i 10 ml kwasu solnego ($d = 1{,}125$), po czym odsączamy, przemywamy i prażymy go do stałej wagi.

Wolne kwasy i zasady

50 ml badanego roztworu miareczkujemy 0,01n wodorotlenkiem sodowym wobec kilku kropli fenoloftaleiny używając mikrobiurety. 50 ml roztworu w tych samych warunkach miareczkujemy 0,01n kwasem solnym.

Ciała redukujące nadmanganian potasowy

50 ml badanego roztworu zadajemy 1 ml stężonego kwasu siarkowego, miareczkujemy z mikrobiurety 0,01n nadmanganianem potasowym, aż roztwór pozostaje różowy przez 5 min.

UWAGI OGÓLNE DOTYCZĄCE APARATURY LABORATORYJNEJ

Szkło — porcelana

Płyny do mycia szkła

1. Mieszanina równych części stężonego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego.

Przedmioty szklane myje się tym płynem na gorąco. Używa się go również do mycia lejków z płytą ze szkła porowatego.

2. Mieszaniny chromowe

A. 100 g sproszkowanego dwuchromianu potasowego mieszamy ze 100 ml wody i dodajemy 125 g stężonego kwasu siarkowego.

B. 100 g sproszkowanego dwuchromianu sodowego mieszamy z 250 ml destylowanej wody i dodajemy 90 g stężonego kwasu siarkowego. Przedmioty szklane najlepiej myjemy tymi mieszaninami na gorąco. Nie należy myć nimi lejków ze szkła porowatego, ponieważ szkło to okluduje sole chromowe.

3. Naczynia szklane zanieczyszczone związkami organicznymi można myć benzenem, acetonem lub alkoholem.

4. Naczynia szklane można myć 10—15%-owymi roztworami wodorotlenków sodowego lub potasowego i w gorących roztworach mydeł albo w roztworach syntetycznych emulgatorów, np. pochodnych kwasu sulfobursztynowego.

5. Dobry płyn do mycia szkła składa się z 5% fluorowodoru, 33% kwasu azotowego, 2% teepolu (syntetyczny emulgator) i 60% wody.

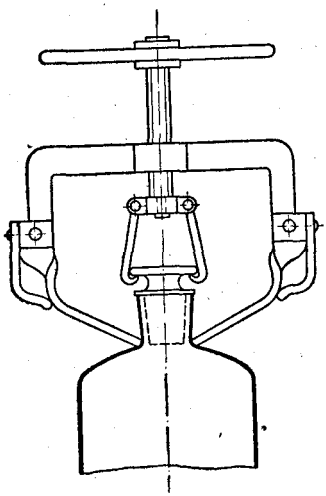
6. Mydło potasowe do mycia. Na łaźni wodnej ogrzewamy 200 g oleju lnianego, mieszamy i powoli dodajemy 230—270 g 15%-owego roztworu wodo-

rotlenku potasowego oraz 20 g alkoholu. Roztwór mieszamy i gotujemy tak długo, aż próbka roztworu rozpuszcza się w gorącej wodzie nie dając oleistych kropli.

7. Alkoholowy roztwór wodorotlenku sodowego do mycia szkła. 120 g wodorotlenku sodowego rozpuszczamy w 120 g wody oraz dopełniamy do objętości 1 litra 95%-owym alkoholem.

8. Rozpuszczamy 200 g ortofosforanu trójsodowego i 100 g oleinianu sodowego w 1700 ml wody.

9. Osad węgla ze ścian naczyń szklanych usuwamy topiąc w nich niewielką ilość azotanu magnezowego. Zanieczyszczone miejsca ogrzewamy palnikiem i zmywamy stopionym azotanem, aż węgiel utleni się zupełnie. Po oczyszczeniu naczynia wymywamy je gorącą wodą i kwasem solnym. Przed utlenianiem wymywamy naczynia acetonem, aby usunąć inne zanieczyszczenia organiczne.



Rys. 235. Aparat do wyciągania korków z butelek

10. Osad dwutlenku manganu usuwamy z naczyń szklanych 10%-owym wodnym roztworem siarczanu żelazawego zakwaszonym 5%-owym kwasem siarkowym. Możemy go również usunąć świeżym wodnym roztworem wodorosiarczynu sodowego.

11. Roztwór mydła do mycia szkła. Rozpuszczamy 10 g mydła sodowego lub potasowego w 20 ml spirytusu i 1000 ml wody.

Wyjmowanie korków szklanych z butelek

Zapiekłe korki szklane wyjmujemy z butelek po ostrożnym opukaniu ich od dołu młotkiem drewnianym, po uprzednim ogrzaniu szyjki butelki kopcącym płomieniem palnika. Skonstruowane zostały również aparaty śrubowe (rys. 235) do wyciągania takich korków.

Jeśli korek zapiekł się w butelce wskutek przechowywania w niej cieczy alkalicznej, zanurzamy szyjkę butelki na dobę w kwasie solnym lub azotowym. W razie zapieczenia kwasami umieszczamy butelkę w wodnym roztworze amoniaku. W innych wypadkach zanurzamy ją w benzynie, alkoholu, acetonie, benzenie lub we wrzącej wodzie.

Znakowanie szkła

1. Naczynia szklane lub porcelanowe znakujemy, za pomocą cienkiego pędzelka lub pióra, mieszaniną mineralnych farb do szkła i porcelany (np. sproszkowanego szkła kobaltowego, chromianu ołowiawego itd.) zmieszanych z płynem składającym się z 4 cz. balsamu kopaiwowego, 1 cz. olejku goździkowego

i 1 cz. olejku lawendowego. Znakowane miejsca najpierw ogrzewamy ostrożnie w ogniu, aby z farby wypaliły się części organiczne, a następnie ogrzewamy silniej, aby wtopić farbę w szkło. Ogrzewanie przedmiotów szklanych najlepiej przeprowadzać w piecu muflowym.

Przedmioty porcelanowe, znakowane zwykłym atramentem żelazowogalusowym, po wyprażeniu pozostawiają trwałe brunatne znaki z wtopionego w polewę tlenku żelazowego.

2. Przedmioty szklane możemy znakować pisząc na nich rylcami o ostrzu z diamentu, karborundu lub twardej stali. Pokrywamy je cienką warstwą stopionego wosku. Po ochłodzeniu ostrym rylcem piszemy w wosku znaki i pokrywamy je kawałkami waty azbestowej nasyconej mocnym kwasem fluorowodorowym. Po 1—2 godz watę usuwamy, myjemy naczynia wodą i usuwamy wosk. W szkle pozostają znaki wytrawione przez kwas fluorowodorowy.

3. Atramenty do pisania na szkle. Atramentami tymi piszemy na szkle piórem gęsim lub piórem z nową stalówką.

A. Przyrządzamy w naczyniu ołowianym (lub z masy plastycznej odpornej na działanie fluorowodoru) mieszaninę z 15 g sproszkowanego siarczanu barowego, 15 g wodorofluorku amonowego, 10 g siarczanu amonowego, 8 g kwasu szczawiowego, 40 g gliceryny oraz 12 g wody. Gdyby atrament działał zbyt wolno, dodajemy do mieszaniny 5 g fluorku sodowego.

B. Sporządzamy gęstą zawiesinę ze stężonego kwasu siarkowego i sproszkowanych: 3 cz. siarczanu barowego i 1 cz. fluorku amonowego.

C. Bezpośrednio przed użyciem mieszamy w naczyniu ołowianym równe objętości roztworów: a) 30 g fluorku sodowego i 7 g siarczanu potasowego w 500 ml wody i b) 14 g chlorku cynkowego i 56 g stężonego kwasu solnego w 500 ml wody.

D. Czarny atrament do pisania na szkle. Otrzymujemy go przez zmieszanie 1—2 cz. szkła wodnego z 1 cz. płynnego tuszu chińskiego.

E. Biały atrament otrzymujemy przez wymieszanie 1 cz. sproszkowanego siarczanu barowego z 3—4 cz. szkła wodnego.

4. Na szkle możemy pisać ołówkami z masy kitowej.

A. Stapiamy i mieszamy 10—40 g farby (sadzy, minii, cynobru, chromianu lub węglanu ołowiawego) z 40 g wosku i 10—20 g łoju.

B. Stapiamy i mieszamy 30 g farby (minii), 5 g sproszkowanego węglanu potasowego z 20 g kwasu stearynowego, 15 g łoju i 10 g wosku.

Szlifowanie szkła

Szlify szklane otrzymujemy za pomocą proszków szlifierskich zwilżanych różnymi płynami. Jako proszki do szlifowania szkła są używane: karborund, szmergiel, pumeks, piasek kwarcowy i ziemia okrzemkowa. Substancje te proszkujemy i przesiewamy przez różne sita w zależności od tego jak subtelnym proszkiem chcemy szlifować szkło.

Podczas szlifowania proszki zwilżamy wodą, gliceryną lub roztworem 31 g kamfory w 22,3 ml eteru i 45 ml terpentyny.

Płaskie powierzchnie szlifujemy na grubych płytach z matowego szkła. Otwory w szkle wiercimy świdrami karborundowymi lub świdrami wykonanymi ze specjalnych stopów metalicznych.

Czyszczenie i polerowanie szkła

Szkło czyścimy proszkiem składającym się z równych części sproszkowanej tripli i ziemi okrzemkowej zwilżonej wodą, amoniakiem lub roztworem mydła. Możemy je czyścić również mieszaniną tlenku magnezowego i benzyny.

Klejenie szkła

Szkło możemy sklejać balsamem kanadyjskim. Metoda ta nadaje się tylko do celów optycznych. Połączenie jest nietrwałe, odkleja się po ogrzaniu i po działaniu wielu rozpuszczalników organicznych, kwasów i roztworów wodorotlenków potasowców.

Trwały klej odporny na kwasy i płyny organiczne otrzymujemy przez zmieszanie sproszkowanego talku, steatytu lub azbestu ze szkłem wodnym. Mieszaniny te nadają się też jako kwasoodporne kity do szkła.

A. Mieszamy 4 cz. sproszkowanego siarczanu barowego, 1 cz. sproszkowanego azbestu, 0,05 cz. fluorokrzemianu sodowego z 3 cz. szkła wodnego.

B. Mieszamy 1 cż. siarczanu barowego z 2 cz. azbestu i 2 cz. szkła wodnego (50° Bé).

C. Mieszamy 1 cz. ziemi okrzemkowej (lub miałkiego piasku) z 1 cz. sproszkowanego azbestu i 2 cz. szkła wodnego.

Kity i cementy do łączenia szkła z innymi tworzywami

1. Kity do akwariów

A. 10 cz. kitu szklarskiego, 1 cz. glejty, 1 cz. minii i 0,4 cz. asfaltu mieszamy do odpowiedniej konsystencji z pokostem. Masę możemy zabarwić na szaro dodając sadzy.

B. Mieszamy 3 cz. minii, 7 cz. glejty, 10 cz. miałkiego piasku i 1 cz. sproszkowanej kalafonii, po czym dodajemy pokostu do odpowiedniej konsystencji.

2. Cementy fosforanowe

A. Mieszamy 85%-owy kwas ortofosforowy z tlenkiem miedziowym na gęsty kit.

B. Mieszamy tlenek cynkowy z 85%-owym kwasem ortofosforowym na gęsty kit.

3. Cementy ołowiane

A. Mieszamy sproszkowaną glejtę z gęstą gliceryną na kit.

B. W moździerzu porcelanowym proszkujemy 260 g glejty, mieszamy i powoli dodajemy 100 ml mieszaniny 2 cz. gliceryny z 1 cz. wody. Mieszanina nagrzewa się i po pewnym czasie twardnieje na cement, który jest odporny na płyny organiczne i kwasy.

4. Cementy żywiczne

A. Cement Khotinsky'ego. Powoli dodajemy 70 g sproszkowanego szelaku do 30 g smoły sosnowej ogrzanej do temp. 130°, mieszając roztwór dokładnie. Roztwór ogrzewamy, mieszając, przez 4 godz w temp. 130°, aż próbka stopu wlana do wody daje nieelastyczny, pękający po zgięciu produkt. Jeśli dodamy 85 g szelaku zamiast 70 g, otrzymamy twardszy cement. Lepszy cement otrzymać można przez dodawanie 85 g szelaku do 12—25 g mieszaniny 1 obj. terpineolu z 3 obj. kreozotu, ogrzanej do temp. 130°. Twardy cement otrzymujemy z 12 g tej mieszaniny, miękki — z 25 g. Cement ten jest odporny na benzen.

B. Stapiamy i mieszamy 35 g kalafonii i 20 g wosku, po czym dodajemy, mieszając, 20 g szelaku. Po dokładnym zmieszaniu mieszaninę ogrzewamy do temp. 360°. Aby cement był gęściejszy, możemy dodać do niego, po ochłodzeniu do temp. 275°, 5—30 g talku lub sproszkowanego azbestu. Stop mieszamy i wylewamy do foremek. Cement ten rozpuszcza się w benzenie.

C. Cementy Kroeniga. Stapiamy i mieszamy 20—50 g wosku z 50—80 g kalafonii.

D. Stapiamy 10 g wosku z 30 g laku, mieszamy i dodajemy 20 g gutaperki.

E. Rozpuszczamy na gorąco 30 g kalafonii w 60 g 17%-owego wodnego wodorotlenku sodowego. Po ochłodzeniu mieszamy i dodajemy powoli 80 g tlenku cynkowego do wytworzenia się gęstego kitu.

F. Stapiamy 125 g parafiny z 200 g kauczuku, mieszamy i dodajemy 700 g talku, aby powstał gęsty kit, odporny na alkohol.

G. Stapiamy 5 cz. wosku pszczelnego, 1 cz. wosku karnauba i 1 cz. parafiny, mieszamy i dodajemy 5 cz. minii. Powstaje kit odporny na alkohol.

H. Lak. Stapiamy 60 g żywicy sosnowej, 120 g kalafonii i 200 g szelaku, po czym dodajemy 40 g terpentyny, mieszamy i dodajemy 80 g cynobru, 100 g siarczanu barowego oraz 60 g sproszkowanego gipsu.

I. Ogrzewamy przez dobę w temp. 200° mieszaninę 148 g bezwodnika ftalowego z 62 g glikolu etylenowego. Powstaje bezbarwna żywica, mięknąca w temp. 95—110°, nierozpuszczalna w wodzie, powoli rozpuszczająca się w rozpuszczalnikach organicznych; nadaje się ona do uszczelnień w aparatach próżniowych.

5. Inne cementy

A. Mieszamy gips palony na rzadką papkę z 5%-owym wodnym roztworem boraksu.

B. Do mieszaniny sproszkowanych 20 g gumy arabskiej i 80 g gipsu palonego dodajemy wody, aby powstała gęsta papka zastygająca na cement.

C. Roztwór 2 g azotanu wapniowego w 25 g wody mieszamy z 20 g sproszkowanej gumy arabskiej.

D. Mieszamy szkło wodne na gęstą papkę z mieszaniną równych części węglanu magnezowego i tlenku cynkowego.

E. Jako kit do łączenia aparatów szklanych używany jest stopiony chlorek srebra.

F. Mieszamy nasycony roztwór chlorku magnezowego z tlenkiem magnezowym na gęstą papkę.

6. Kity do hermetycznego zamknięcia butelek

A. Topimy 50 g łoju z 50 g niezwulkanizowanego kauczuku.

B. W 750 g alkoholu rozpuszczamy 200 g szelaku i 50 g terpentyny weneckiej (żywicy modrzewiowej), po czym dodajemy talku.

C. Rozpuszczamy na gorąco 30 g żelatyny w 100 ml wody z 20 g gliceryny, mieszamy i dodajemy 10 g tlenku cynkowego.

7. Kity do retort

A. Mieszamy szkło wodne ze sproszkowanymi: 21 g braunsztynu, 10 g tlenku cynkowego i 2 g boraksu na gęstą papkę.

B. Mieszamy sproszkowany lub postrzępiony azbest ze szkłem wodnym na gęstą papkę. Zamiast azbestu można użyć ziemi okrzemkowej lub tlenku magnezowego.

C. Mieszamy na gęstą papkę płyn powstały przez zmieszanie równych objętości sodowego i potasowego szkła wodnego ze sproszkowaną mieszaniną 100 g fluorytu i 200 g ziemi okrzemkowej.

D. Mieszamy równe ilości sproszkowanego grafitu i gliny z 0,2 cz. boraksu i rozrabiamy wodą na gęstą papkę.

Smary do szlifów szklanych

1. Smary eksykatorowe

A. Wazelina

B. Mieszaniny wazeliny z parafiną

C. Mieszaniny wazeliny z bezwodnym tłuszczem z wełny. Dla niższych temperatur używamy mieszaniny 5 cz. tłuszczu z wełny z 3 cz. żółtej wazeliny, dla nieco wyższych temperatur — mieszaniny 3 cz. tłuszczu z wełny z 1 cz. wazeliny.

D. Do wysokich próżni używany jest stop 4 cz. kalafonii, 3 cz. wosku z 6 cz. wazeliny.

2. Smary do kurków szklanych

A. Kauczukowe

a. Ogrzewamy w suszarce przez kilka dni w temp. 125—150° mieszaninę 500 g białej wazeliny z 50—100 g czystego niewulkanizowanego kauczuku pociętego na drobne kawałki, mieszając ją od czasu do czasu, aż kauczuk rozpuści się.

b. Ogrzewamy przez 190 godz w suszarce w temp. 155° mieszaninę niewulkanizowanego kauczuku z białą wazeliną, aż mieszanina przejdzie w jednolity stop, po czym chłodzimy i odstawiamy na 10 dni.

Do wysokiej próżni używamy mieszaniny 31 g kauczuku i 24 g wazeliny oraz 5 g parafiny (t.t. stopu 36°), do zwykłych zaś celów — 1 cz. parafiny, 7 cz. wazeliny i 6 cz. kauczuku. Lekki smar otrzymujemy z 10 cz. kauczuku, 18 cz. wazeliny i 1 cz. parafiny (t.t. 30°).

c. Stapiamy 2 cz. parafiny z 4 cz. wazeliny, mieszamy i dodajemy 1 cz. czarnego lub czerwonego kauczuku w drobnych kawałkach, po czym ogrzewamy, aż powstanie jednolity stop.

d. Stapiamy 30 g żółtego wosku i dodajemy do niego, mieszając, 70 g drobno pociętego niewulkanizowanego kauczuku. Ogrzewamy i mieszamy aż powstanie jednolity stop.

B. Beztłuszczowe

a. 50—60 g czystej, sproszkowanej dekstryny rozcieramy z 70 g gliceryny. Mieszaninę zagotowujemy do rozpuszczenia dekstryny i sączymy pod ciśnieniem.

b. Mieszamy 20 g skrobi z 30 g gliceryny i ogrzewamy do temp. 160°, aż skrobia rozpuści się.

c. Ogrzewamy 25 g bezwodnej gliceryny z 7 g sproszkowanej dekstryny i z 3,5 g mannitu, aż powstanie jednolity roztwór.

d. Odwodniona gliceryna.

e. Szlify smarujemy sproszkowanym grafitem.

f. Do 85%-owego kwasu ortofosforowego dodajemy, ogrzewając, pięciotlenek fosforu, aż powstanie gęsty płyn.

g. Robimy gęstą papkę z gliceryny i bentonitu.

h. Jako smar do kranów możemy stosować silikony o dużej gęstości.

C. Tłuszczowe

a. Rozpuszczamy 50 g stearynianu glinowego w 200 g ciekłej parafiny lub oleju maszynowego ogrzewając mieszaninę w temp. 150°.

b. Bezwodny tłuszcz z wełny.

c. Stopy parafiny z wazeliną, wazeliny z woskiem oraz wazeliny i tłuszczu z wełny.

d. Stapiamy 1 cz. parafiny z 1 cz. wazeliny, mieszamy i dodajemy 0,1—0,4 cz. sproszkowanego grafitu.

Pieczętowanie szkła

Za pomocą pieczątki kauczukowej pieczętujemy naczynia szklane stopem o składzie: 2 cz. kalafonii z 1 cz. oliwy. Opylamy opieczętowane miejsce na szkle sproszkowanym wodorofluorkiem amonowym NH_4HF_2, przeciągamy je przez płomień palnika, usuwamy nadmiar fluorku parą wodną, skierowaną na pieczętowane miejsca, wycieramy na sucho i w zmatowiałe szkło po ogrzaniu wcieramy stop o składzie 88 cz. bizmutu z 12 cz. cyny.

Srebrzenie szkła

Przedmioty szklane do srebrzenia muszą być dokładnie wymyte wodą, alkoholem, mieszaniną chromową, stężonym kwasem azotowym, dobrze wytarte suchą watą, wymyte roztworem wodorotlenku potasowego, przez nacieranie watą. Przedmioty wymyte wodą muszą się nią jednolicie zwilżać.

Do srebrzenia używamy roztworu 5 g azotanu srebra w 300 ml destylowanej wody, do którego dodajemy $10^0/_0$-owego amoniaku, mieszając, aż powstały osad prawie całkowicie rozpuści się w nadmiarze amoniaku. Roztwór sączymy i dopełniamy do objętości 500 ml destylowaną wodą. Osobno wlewamy roztwór 1 g azotanu srebra w małej ilości wody do 500 ml wrzącej destylowanej wody oraz dodajemy roztwór 0,83 g winianu sodowo-potasowego w małej ilości wody do wrzącego roztworu. Roztwór gotujemy przez $^1/_2$ godz, sączymy na gorąco i dopełniamy do 500 ml destylowaną wodą.

Do srebrzenia mieszamy równe objętości obu roztworów i umieszczamy w otrzymanym roztworze przedmiot, który chcemy posrebrzyć. Po godzinie wytwarza się dość gruba warstwa srebra. Srebrzony przedmiot myjemy wodą i z lekka wycieramy watą, a po wysuszeniu polerujemy irchą. Metoda ta pozwala na bardzo powolne i dokładne srebrzenie. Srebrzenie musi odbywać się w ciepłym pokoju (nie może odbywać się poniżej temp. 20°).

Metale

Stopy do lutowania

1. Ołowiu: 1 cz. cyny, 1 cz. ołowiu; t.t. 188° (wobec łoju).
2. Cynku: 5 cz. cyny, 3 cz. ołowiu, t.t. 176° (wobec $ZnCl_2$ lub $25^0/_0$-owego HCl).
3. Miedzi, mosiądzu i żelaza: 2 cz. ołowiu, 5 cz. cyny, t.t. 170° (wobec $ZnCl_2$, kalafonii lub salmiaku); 1 cz. cyny, 2 cz. ołowiu, t.t. 240°; 2 cz. kadmu, 4 cz. cyny i 2 cz. ołowiu, t.t. 150°.
4. Żelaza i miedzi: 1cz. cynku, 2 cz. miedzi (wobec boraksu); 3,3 cz. cynku, 6,7 cz. miedzi (stop trudno topliwy); 6,7 cz. cynku, 3,3 cz. miedzi (stop łatwo topliwy); 4,5 cz. cynku, 5,5 cz. miedzi, t.t. 880° (wobec boraksu).
5. Żelaza, miedzi i złota: 4,5 cz. miedzi, 0,5 cz. cynku, 15 cz. srebra, t.t. 1005° (wobec boraksu); 6,5 cz. miedzi, 2,0 cz. cynku, 11,0 cz. srebra, t.t. 983°

(wobec boraksu); 3 cz. mosiądzu, 4—9 cz. srebra (stop twardy); 12 cz. srebra, 3 cz. cynku, 4 cz. miedzi (stop miękki.)

6. Mosiądzu: 8 cz. mosiądzu i 1 cz. cynku.

7. Brązu glinowego: 40 cz. cynku, 6 cz. glinu i 4 cz. miedzi.

8. Srebra: 1 cz. mosiądzu i 2 cz. srebra.

9. Złota: 4 cz. miedzi, 6 cz. srebra i 10 cz. złota.

10. Żelaza lanego: 1 cz. cyny, 1 cz. ołowiu i 1 cz. bizmutu.

11. Stop do łączenia metalu ze szkłem: 2,5 cz. bizmutu, 2 cz. cyny i 3 cz. ołowiu, t.t. 65°.

12. Stop Newtona: 8 cz. bizmutu, 3 cz. cyny, 5 cz. ołowiu, t.t. 94,5°.

Płyny i sole do lutowania

1. 40 g chlorku cynkowego i 20 g chlorku amonowego w 200 ml wody.

2. 100 g cynku rozpuszczamy w 500 ml stężonego kwasu solnego oraz dodajemy 100 g chlorku amonowego w 100 ml wody.

3. Stapiamy i mieszamy 50 g łoju, 50 g kalafonii z 10 g sproszkowanego chlorku amonowego.

4. Sól do spawania glinu: 10—25 cz. sproszkowanego kryolitu, 10—30 cz. chlorku sodowego, 30—60 cz. chlorku potasowego i 5—15 cz. fluorku sodowego.

5. Sole do spawania żelaza i stali.

A. 8 cz. sproszkowanego bezwodnego boraksu, 1 cz. bezwodnego żelazocyjanku potasowego i 1 cz. chlorku amonowego.

B. 64 cz. bezwodnego boraksu, 20 cz. chlorku amonowego, 10 cz. bezwodnego żelazocyjanku potasowego i 5 cz. kalafonii.

Proszki do polerowania metali

1. Proszki do stali i innych metali

A. 1 cz. węglanu magnezowego, 1 cz. tlenku magnezowego i 2 cz. tlenku żelazowego.

B. 30 g sproszkowanego grafitu i 30 g drobno sproszkowanego szmerglu mieszamy z 15 g tlenku żelazowego. Otrzymaną mieszaninę mieszamy ze stopioną mieszaniną 30 g wosku i 30 g łoju.

C. Mieszamy 20 g glinki kaolinowej z roztworem 6 g kwasu oleinowego, 12 g stężonego amoniaku, 10 g alkoholu i 50 g wody.

D. Mieszamy 50 g ziemi okrzemkowej, 50 g kredy, 25 g drobnego szmerglu z 200 g wazeliny i 5 g nafty.

E. Metale można polerować drobnymi proszkami: karborundu, szmerglu, ziemi okrzemkowej, jak również glinką kaolinową, tlenkiem żelazowym, dwutlenkiem cyny, pumeksem, tlenkiem chromowym i tripolitem.

2. Proszki do srebra

Stapiamy 100 g kwasu oleinowego i 300 g stearyny, mieszamy i dodajemy

100 g kredy. Mieszaninę proszkujemy i proszkiem tym, zwilżonym amoniakiem, czyścimy srebro.

Do czyszczenia metali używamy sproszkowanego wodorotlenku wapniowego lub wapna potasowanego.

Usuwanie rdzy

Zardzewiałe przedmioty wkładamy do nafty na kilka godzin, po czym czyścimy je szczotkami metalowymi oraz polerujemy. Przedmioty te możemy włożyć do stężonego wodnego roztworu wielosiarczku sodowego na kilka godzin i następnie oczyścić szczotkami metalowymi po dokładnym wymyciu ich wodą.

Rdzę można usunąć czyszcząc zardzewiały przedmiot pyłem cynkowym z wodorotlenkiem sodowym.

Możemy też ją usunąć czyszcząc maścią składającą się z 200 g oleiny, 20 g łoju i 40 g parafiny, do których po stopieniu dodano 300 g sproszkowanego pumeksu.

Rdzę można usuwać płynem składającym się ze 100 g chlorku cynawego w 1000 ml wody zmieszanym z roztworem 25 g kwasu winowego w 1000 ml wody. Zardzewiałe przedmioty pozostawiamy w tym płynie na 5—60 min i czyścimy je po przemyciu wodą szczotkami metalowymi, polerując triplą.

Środki przeciw rdzewieniu

1. Stapiamy 55 cz. wosku z 1 cz. bezwodnego tłuszczu z wełny, po czym dodajemy terpentyny, aby powstała mieszanina o konsystencji maści, którą nacieramy żelazne i stalowe przedmioty.
2. Stapiamy 5 cz. ciekłej parafiny z 8 cz. bezwodnego tłuszczu z wełny.
3. Śruby smarujemy mieszaniną sproszkowanego grafitu z olejem.

Lakiery przeciw rdzewieniu

1. Mieszamy 100 g minii z 20 g glejty, dodajemy pokostu i po dokładnym wymieszaniu dodajemy lg tlenku żelazawego oraz pokostu do żądanej konsystencji.
2. Lakiery caponowe

A. 10 g bawełny strzelniczej rozpuszczamy w 500 g octanu amylowego. Po kilku dniach zlewamy roztwór znad osadu.

B. Odstawiamy na kilka dni mieszaninę 25 g pociętego celuloidu, 250 g acetonu i 25 g kwasu octowego lodowatego, po czym dodajemy 725 g octanu amylowego. Po kilku dniach zlewamy płyn znad osadu.

C. Rozpuszczamy 5 g celuloidu w 25 g acetonu i 25 g octanu amylowego.

3. Lakiery smołowe

A. Rozpuszczamy 100 g gęstej smoły lub asfaltu w 30—100 g benzenu.

B. Rozpuszczamy 65 g gęstej smoły z węgla kamiennego i 5 g fenolu w 30 g benzenu.

C. Rozpuszczamy 30 g smoły w 10 g benzenu i dodajemy 10 cz. sadzy.

Przed pokryciem galwanicznym części metalowe należy dokładnie odtłuścić i wyczyścić: benzyną, 10%-owym wodorotlenkiem sodowym oraz sproszkowanym wapnem potasowanym. Przedmioty zardzewiałe dokładnie oczyszczamy z rdzy.

1. Niklowanie. Przepuszczamy prąd (2,5 V, 0,5—1 A/dcm² powierzchni przedmiotu) przez roztwór 50 g krystalicznego siarczanu niklawego, 48 g siarczanu amonowego i 5 g kwasu cytrynowego w litrze wody.

Możemy też użyć roztworu składającego się z 75 g siarczanu niklawego, 85 g chlorku niklawego, 20 g kwasu borowego i 2 g nadsiarczanu amonowego w litrze wody. Elektrolizujemy w temp. 30—35° przy $pH = 4{,}5$ prądem 2,3—3 V. Jako anody używamy blachy niklowej.

Do niklowania używamy też roztworu 25 g siarczanu niklawego w 250 ml wody zmieszanego z roztworem 10 g kwasu cytrynowego w 250 ml wody; roztwór ten zobojętniony jest wodorotlenkiem sodowym.

2. Chromowanie. Do chromowania służy roztwór 400 g trójtlenku chromu i 4—6 g kwasu siarkowego w litrze wody. Chromowanie przeprowadzamy prądem o napięciu 4—6 V i gęstości 5—15 amperów na dcm²; temp. 35—40°. Jako anody używamy blachy ołowianej.

3. Miedziowanie. Roztwór do miedziowania składa się z 10 g cyjanku miedziawo-potasowego, 10 g cyjanku potasowego, 50 g dwusiarczynu sodowego i 50 g wodorotlenku sodowego w litrze wody. Elektrolizujemy prądem o napięciu 3—4 V i gęstości 0,3—0,5 ampera na dcm². Jako anody używamy blachy miedzianej.

4. Srebrzenie. Roztwór do srebrzenia składa się z 46 g cyjanku srebrowo-potasowego, 110 g cyjanku potasowego i 40 g wodorotlenku sodowego w litrze wody. Napięcie 0,8—1 V; gęstość 0,2—0,5 ampera na dcm²; temp. 18—25°, pH 11—12. Jako anody używamy blachy srebrnej.

5. Złocenie. Roztwór do złocenia składa się z 1—2 g chlorku złotowego, 2 g cyjanku potasowego, 10 g siarczynu sodowego i 60 g ortofosforanu dwusodowego w litrze wody. Elektrolizujemy prądem o napięciu 1,2 V i gęstości 0,1—0,2 ampera na dcm². Jako anody używamy blachy złotej. Temperatura 70—75° i $pH = 10—11$.

6. Platynowanie. Roztwór do platynowania składa się z 4 g krystalicznego kwasu chloroplatynowego, 80 g ortofosforanu dwusodowego, 16 g ortofosforanu dwuamonowego, 4 g chlorku sodowego i 4—5 g boraksu w litrze wody. Elektrolizujemy prądem o napięciu 5—6 V i gęstości 0,1—0,2 ampera na dcm²; temp. 80—90°. Jako anody używamy blachy platynowej.

7. Czernienie platyną. Roztwór do platynowania składa się z 1 g kwasu chloroplatynowego i 0,008 g octanu ołowiawego w 30 ml wody. Elektrolizujemy prądem o napięciu 2—4 V i gęstości 0,03 ampera na cm². Jako anody używamy blachy platynowej.

Czernienie metali

1. Myjemy metal mieszanką chromową, wodą, amoniakiem, po czym suszymy, umieszczamy w roztworze wielosiarczku amonowego, aż przyjmie niebieskoszarą barwę, i wycieramy go do sucha (stal, żelazo).

2. Zanurzamy przedmiot w $10^0/_0$-owym dwuchromianie potasowym, suszymy i ogrzewamy w niekopcącym płomieniu, aż włożony do wody nie barwi jej na żółto. Gdy przedmioty silniej prażymy, przyjmują barwę czarną i błyszczącą powierzchnię (stal, żelazo).

Zanurzamy przedmiot na 5—10 min w $15^0/_0$-owym kwasie solnym, myjemy wodą i wkładamy do roztworu 12 g azotanu srebra i 300 g azotanu miedziowego w 1000 ml wody (ogrzanego do temp. 45°). Następnie suszymy i prażymy aż sczernieje i nacieramy olejem. Powierzchnia przedmiotu jest czarna.

3. Brunatne zabarwienie otrzymujemy przez zanurzenie w roztworze 1 cz. taniny, 2 cz. chlorku antymonawego i 4 cz. wody.

4. Farba aluminiowa. 10 g żywicy damar mieszamy z 3 g bezwodnego węglanu sodowego, topimy i ogrzewamy kilka godzin. Po oziębieniu sproszkowaną masę rozpuszczamy w 90 ml benzyny, eteru naftowego lub chloroformu. Po wyklarowaniu sączymy i mieszamy z 30—40 g subtelnego proszku glinu.

Cementy i kity do metali

1. Stapiamy 26 g kadmu z 74 g rtęci.

2. Stapiamy 10 g ołowiu, 30 g antymonu i 80 g bizmutu.

3. Stapiamy 60 g kalafonii, 15 g siarki, mieszamy i dodajemy 25 g opiłek żelaznych (kit do żelaza).

Atramenty do pisania na metalu

1. Rozpuszczamy 20 g siarczanu miedziowego, 10 g gumy arabskiej i 5 g kwasu octowego lodowatego w 60 ml wody, mieszamy i dodajemy 5 g sadzy.

2. Rozcieramy farbę (sadza, minia, cynober, żółcień chromowa) z lakierem caponowym.

Smary do łożysk metalowych

1. Stapiamy parafinę i dodajemy do niej $10—50^0/_0$ sproszkowanego grafitu. Mieszaniną tą smarujemy osie.

2. Stapiamy 30 g łoju z 0,75 g wosku karnauba i dodajemy 70 g nafty.

3. Mieszamy 1 cz. ciekłej parafiny z 1 cz. oliwy.

4. Mieszamy 90—95 g oleju rzepakowego z 5—10 g parafiny, po czym podgrzewamy do rozpuszczenia.

Kauczuk

Kleje

1. Niewulkanizowany kauczuk tniemy na kawałki i zalewamy niskowrzącym eterem naftowym (t. w. do 60°), po czym zlewamy syropowatą ciecz z nad-

miaru kauczuku. Kleju tego używamy do sklejania kawałków kauczuku. Po sklejeniu możemy go wulkanizować 1%-owym roztworem chlorku siarki w dwusiarczku węgla.

2. Jako kleje do uszczelnień służą gęste roztwory niewulkanizowanego kauczuku w chloroformie lub benzenie.

3. Do sklejania ebonitu używamy syropowatego roztworu gutaperki w dwusiarczku węgla. Po sklejeniu miejsce sklejone wulkanizujemy 5%-owym roztworem chlorku siarki w dwusiarczku węgla.

4. Rozpuszczamy 10 g gutaperki i 16 g niewulkanizowanego kauczuku w 70 g dwusiarczku węgla. Klej ten nadaje się do sklejania przedmiotów z kauczuku oraz do sklejania pasów skórzanych.

5. Rozpuszczamy 10 g niewulkanizowanego kauczuku w 100 g dwus arczku węgla lub w niskowrzącym eterze naftowym. Po sklejeniu wulkanizujemiy przez 2—20 sek 3%-owym roztworem chlorku siarki i dwusiarczku węgla.

Impregnacja

Węże i korki kauczukowe impregnujemy wazeliną lub parafiną umieszczając je w kolbce z wazeliną lub parafiną na łaźni wodnej i łącząc kolbę z próżnią. Kauczuk taki jest nieprzenikliwy dla gazów.

Baloniki kauczukowe

Żwilżamy probówki szklane niewielką ilością gliceryny i wkładamy je do mleczka kauczukowego (latex), po czym je wyjmujemy i gdy nadmiar mleczka z nich spłynie, suszymy najpierw w temp. 30°, a następnie w temp. 60—70° w suszarce. Dla wulkanizacji umieszczamy probówki w szczelnym naczyniu z kilkoma kroplami chlorku siarki. Kauczuk wulkanizuje się w parach chlorku siarki w ciągu kilku minut. Zwulkanizowane baloniki z cienkiego kauczuku zdejmujemy z probówek.

Przechowywanie rurek kauczukowych

Rurki kauczukowe możemy przechowywać pod wodą. Możemy je również lekko nasmarować wazeliną i opudrować talkiem, aby nie kruszały.

Korki

Stare korki zalewamy gorącą wodą i odstawiamy na dobę w tej wodzie oraz wymywamy je kilkakrotnie wodą. Zamiast wody można użyć mieszaniny o składzie: 1 cz. stężonego kwasu solnego i 15 cz. wody.

Zalewamy stare korki gorącym roztworem nadmanganianu potasowego i odstawiamy na dobę, często mieszając. Korki wymywamy wodą i odbarwiamy wodnym roztworem tiosiarczanu sodowego.

Stare korki zalewamy ciepłym roztworem 250 g wapna chlorowanego w 6000 ml wody, mieszamy i zostawiamy na dobę, po czym wymywamy wodą na sicie i wkładamy (oraz mieszamy) do roztworu 500 g kwasu siarkowego w 7000 ml wody. W roztworze tym korki pozostają przez dobę. Następnie wymy-

wamy je wodą i wkładamy do roztworu 100 g krystalicznej sody w 7000 ml wody. Po dobie korki dokładnie wymywamy wodą i suszymy.

Korki sterylizujemy przez 10 min w temp. 120°, następnie — przez 10 min w temp. 130° w strumieniu pary wodnej.

Korki możemy impregnować parafiną. Umieszczamy je w kolbie w stopionej parafinie na łaźni wodnej, kolbę łączymy z próżnią oraz ogrzewamy w próżni dopóty, dopóki wydzielają się z nich bańki powietrza. Po impregnacji korki wyjmujemy z parafiny i wycieramy ścierką.

Celuloid, celofan, masy plastyczne

Do klejenia celofanu lub celuloidu używamy gęstego acetonowego roztworu celuloidu. Masy metakrylowe kleimy gęstymi roztworami polimetakrylanu metylowego i butylowego w cykloheksanie, dioksanie lub innych rozpuszczalnikach.

Używane są też kleje o następującym składzie: 10%-owy roztwór acetylocelulozy w czterochloroetanie i 4%-owy roztwór nitrocelulozy w acetonie.

Do sklejania celofanu służy roztwór 16,5 g gumy arabskiej, 29,5 g gliceryny i 4,5 g 40%-owego formolu w 49,5 g wody.

Na celuloidzie można pisać atramentem powstałym przez zmieszanie roztworu 15 g taniny w 50 ml acetonu z roztworem 10 g chlorku żelazowego w 50 ml acetonu.

Czarna farba na płyty stołów

1. Płytę stołu smarujemy trzykrotnie roztworem 150 g chlorowodorku aniliny w litrze wody. Po trzecim powleczeniu, gdy stół jest jeszcze wilgotny, powlekamy go roztworem 12 g chlorku miedziowego, 1 g wanadynianu amonowego i 30 g lodowatego kwasu octowego w litrze wody. Po wyschnięciu powlekamy drewno wrzącym roztworem 30 g dwuchromianu potasowego i 10 g stężonego kwasu siarkowego w litrze wody. Po wyschnięciu stół zmywamy za pomocą szczotki niewielką ilością wody, suszymy i wcieramy w niego gorący roztwór 200 g parafiny w 100 g terpentyny. Nadmiar parafiny usuwamy ścierką.

2. W podobny sposób jak poprzednio, trzykrotnie smarujemy płytę stołu wrzącym roztworem 125 g siarczanu miedziowego i 125 g chloranu potasowego w litrze wody. Następnie po podsuszeniu smarujemy go roztworem 150 g aniliny, 180 g stężonego kwasu solnego w 1000 ml wody.

Lakiery i farby

Lakier odporny na wodę. Stapiamy 375 g kalafonii i 500 g siarki z 75 g tranu oraz dodajemy nieco ochry roztartej w pokoście.

Lakier odporny na ogień. Kilkakrotnie pokrywamy drewno mieszaniną 250 g sproszkowanego siarczanu barowego, 10g tlenku cynkowego, 200 ml wody i 250 g szkła wodnego.

Lakier damarowy: 1) roztwór 5—10 g żywicy damar w 100 g czterochlorku węgla; 2) 10 g damaru w 50 g terpentyny.

Politura: 1) roztwór szelaku w pięciokrotnej ilości 95%-owego alkoholu; dodatek: 1—2% oleju rycynowego nadaje jej większą elastyczność; 2) 200 g szelaku i 50 g mastyksu rozpuszczamy w 750 g alkoholu.

Lakier kopalowy. Rozpuszczamy 400 g topionego kopalu w 400 g terpentyny i dodajemy 300 g pokostu.

Kleje

1. *Dekstryna*. A. Rozpuszczamy 200 g białej dekstryny i 150 g gumy arabskiej w niewielkiej ilości wody, po czym dodajemy 5 g gliceryny, 10 g cukru, 0,5 g kwasu salicylowego oraz wody do pożądanej gęstości i sączymy.

B. 10 g dekstryny mieszamy z małą ilością wody na gęsty roztwór, ogrzewamy i mieszamy go z 25 g szkła wodnego.

2. *Guma arabska*. Rozpuszczamy 10 g gumy arabskiej w 50 g wody oraz mieszamy z roztworem 0,5 g siarczanu glinowego w 5 ml wody.

3. *Żelatyna*. 10 g żelatyny i 3 g kwasu borowego rozpuszczamy w 60 ml wody i 10 g gliceryny.

4. *Skrobia*. 10 g skrobi mieszamy z niewielką ilością wody i dodajemy do 80 ml wrzącej wody. Po sklajstrowaniu dodajemy 1 g sproszkowanego boraksu i dopełniamy do 100 g wodą.

5. *Skrobia z gumą arabską*. Gotujemy 1 cz. gumy arabskiej, 1 cz. skrobi ryżowej, 4 cz. cukru z 10 cz. wody, aż powstanie jednolity klajster.

6. *Klej do nalepek*. Klajstrujemy na gorąco 40 g skrobi i 4 g żelatyny z 275—500 ml wody i dodajemy 40 g szkła wodnego.

7. *Klej kazeinowy*. Gotujemy do rozpuszczenia 5 cz. sproszkowanej kazeiny i 0,5 cz. boraksu z 25 cz. wody.

Lakiery do ochrony nalepek

1. *Piroksylinowy*. Rozpuszczamy 3—4 g piroksyliny w 25 ml absolutnego alkoholu i 75 ml suchego eteru. Piroksylinę odstawiamy na 2 dni w płynie. Płyn zlewamy znad osadu.

2. *Winylowy*. 20 g polimeru octanu winylowego rozpuszczamy w 75 g toluenu i 25 g 95%-owego alkoholu.

3. *Szelakowe*. Rozpuszczamy 50 g bielonego szelaku w 80 g alkoholu, dodajemy 5 g balsamu kopaiwowego i sączymy.

W tym samym celu można też używać 20%-owego roztworu szelaku w alkoholu. Bielony szelak otrzymuje się przez rozpuszczenie 100 g żółtego szelaku w roztworze 40 g krystalicznej sody i 150 ml wody na gorąco. Roztwór ten mieszamy z roztworem składającym się ze 100 g wapna chlorowanego, 100—120 g krystalicznej sody i 2000 ml wody (roztwór sączymy przed użyciem). Mieszaninę odstawiamy na 2 dni i strącamy z niej szelak bielony zakwaszając ją kwa-

sem solnym na gorąco. Bielony szelak wymywamy przez wyciskanie go w gorącej wodzie.

Atramenty i tusze

1. *Galusowy.* Rozpuszczamy 35 g siarczanu żelazawego i 3 g stężonego kwasu siarkowego w 200 ml wody, po czym mieszamy z 40 g taniny w 100 ml wody i 10 g kwasu galusowego w 100 ml wody, dodajemy 10—15 g nigrozyny rozpuszczalnej w wodzie w niewielkiej ilości, 80 g syropu cukrowego (6:4), 1 g fenolu i dopełniamy do 1000 ml wodą. Roztwór sączymy.

2. *Fioletowy.* Rozpuszczamy 15 g fioletu metylowego, 10 g cukru i 1 g kwasu szczawiowego w 940 ml wody.

3. *Czerwony.* Rozpuszczamy 1 g fuksyny i 0,5 g dekstryny w 175 ml wody.

4. *Tusz chiński.* Rozpuszczamy na gorąco 5 g kleju rybiego w 20 ml wody i sączymy, po czym mieszamy z przesączonym roztworem 2 g wyciągu lukrecjowego w 4—10 ml wody. Roztwór mieszamy dokładnie z 15 g palonej sadzy oraz dodajemy kroplę fenolu dla konserwacji.

5. *Tusz do pieczątek.* Rozpuszczamy 3 g gumy arabskiej i 3 g gliceryny w 16 ml wody, po czym mieszamy z roztworem 1 g fioletu metylowego w 4 g alkoholu.

Woski

1. Stapiamy 1 cz. żywicy modrzewiowej z 5 cz. wosku pszczelego.

2. *Plastelina.* Stapiamy 2000 g wosku, 260 g żywicy modrzewiowej, 140 g smalcu i mieszamy z 1500 g glinki kaolinowej.

3. *Masa izolacyjna.* Stapiamy 40 g kalafonii z 10 g łoju i mieszamy z 50 g oleju maszynowego.

Papiery i tkaniny wodoszczelne

1. *Papier pergaminowy.* Nieklejoną bibułę wkładamy na 5—20 min do mieszaniny 4 cz. stężonego kwasu siarkowego z 1 cz. wody. Bibułę myjemy wodą i 5%-owym amoniakiem.

2. Papier smarujemy roztworem 1 cz. żelatyny, i 1 cz. gliceryny w 4 cz. wody; po wysuszeniu smarujemy go roztworem 1 cz. 40%-owej formaliny w 7 cz. wody.

3. *Papier niepalny* otrzymujemy przez nasycenie zwykłego papieru roztworem 8 g siarczanu amonowego, 2 g boraksu i 3 g kwasu borowego w 100 ml wody.

4. *Tkaniny niepalne* otrzymujemy przez nasycenie tkanin zwykłych roztworem 8 g siarczanu amonowego, 3 g kwasu borowego, 2 g boraksu i 2 g skrobi w 100 ml wody.

5. *Tkaniny wodoszczelne* otrzymujemy przez nasycenie tkanin zwykłych ogrzanym do temp. 90° roztworem 125 g mydła w 12 l wody. Tkaninę nasyconą

mydłem przenosimy do ogrzanego (do temp. 90°) roztworu 165 g ałunu w 12 l wody i suszymy ją.

Bardzo dobre wodoszczelne tkaniny otrzymujemy przez nasycenie tkanin zwykłych roztworami silikonów i wysuszenie.

Papierki wskaźnikowe

Do wyrobu papierków wskaźnikowych używamy czystej nieklejonej białej bibuły. Jeśli bibuła jest kwaśna, zanurzamy ją na dobę w 1%-owym roztworze amoniaku i wymywamy przez dobę bieżącą wodą.

Suche kawałki bibuły nasycamy roztworem barwnika i suszymy je.

1. *Papierki lakmusowe. Niebieski.* Lakmus oczyszczamy przez 3-krotne wygotowanie go 5-krotną ilością alkoholu. Pozostałość odstawiamy na dobę z 10-krotną ilością destylowanej wody. Odsączamy roztwór na gorąco, neutralizujemy rozcieńczonym kwasem siarkowym do barwy fiołkowo-niebieskiej, rozcieńczamy w miarę potrzeby wodą, nasycamy nim bibułę i suszymy ją.

Czerwony papierek lakmusowy otrzymujemy z roztworu zakwaszonego kwasem siarkowym do czerwonego zabarwienia.

2. *Papierek Kongo.* Czerwień Kongo rozpuszczamy w 30-krotnej ilości wody, sączymy i wysalamy ją z przesączu nasyconym przesączonym roztworem chlorku sodowego.

Odsączamy osad barwnika, wymywamy go 10%-owym roztworem chlorku sodowego. Osad barwnika rozpuszczamy na gorąco w trzykrotnej ilości wody destylowanej, sączymy i wytrącamy barwnik z przesączu kwasem solnym. Osad odsączamy, przemywamy wodą i rozpuszczamy w 1000-krotnej ilości wody na gorąco dodając amoniaku. Roztworem tym nasycamy bibułę, zmywamy ją z wierzchu niewielką ilością wody i suszymy.

3. *Papierek fenoloftaleinowy.* Bibułę nasycamy 1%-owym metanolowym roztworem fenoloftaleiny i suszymy ją.

4. *Papierek kurkumowy.* Robimy wyciąg z 1 cz. sproszkowanych kłączy kurkumy w 3 cz. alkoholu i 4 cz. wody. Po upływie doby roztwór sączymy, nasycamy nim bibułę i suszymy w ciemności. Papierek można zbrunatnić wkładając go do mieszaniny 1 cz. 0,1n KOH z 25 cz. wody.

5. *Papierek skrobiowy.* Przyrządzamy kleik skrobiowy dodając zawiesinę 1 g skrobi w 2 ml wody do 50—100 ml wrzącej wody. W kleiku moczymy bibułę i suszymy ją.

6. *Papierek skrobiowy z jodkiem potasowym.* 2,5 g skrobi rozcieramy z 2,5 ml wody i dodajemy do 95 ml wrzącej wody. Po skłajstrowaniu i gotowaniu płynu przez $^1/_2$ godz dodajemy 0,4 g jodku potasowego oraz nasycamy płynem bibułę i suszymy ją.

7. *Papierek z octanem ołowiawym.* Bibułę nasycamy roztworem 10%-owego octanu ołowiawego w wodzie i suszymy ją.

8. *Papierek kobaltowy.* Bibułę nasycamy 10%-owym roztworem siarko-

cyjanku kobaltawego (ewentualnie z dodatkiem gumy arabskiej w ilości kilku procent) i suszymy ją.

9. *Papierek indygowy.* Rozpuszczamy 1 g sproszkowanego indyga w 5 g stężonego kwasu siarkowego chłodząc lodem. Roztwór odstawiamy na 15 godz, dodajemy 100 ml wody, sączymy i nasycamy nim bibułę.

10. *Papierek do sprawdzenia biegunów bakterii elektrycznych.* Do 50 ml 10—15%-owego roztworu chlorku potasowego dodajemy 0,5 g fenoloftaleiny rozpuszczonej w niewielkiej ilości alkoholu. Roztworem tym nasycamy bibułę i suszymy ją.

11. *Papierek benzydynowy* (na HCN). Bibułę nasycamy 0,286%-owym roztworem octanu miedziowego oraz suszymy ją. Przed użyciem zwilżamy ją mieszaniną 47,5 ml nasyconego wodnego roztworu octanu benzydyny z 52,2 ml wody. Octan benzydyny powstaje przez gotowanie benzydyny z nadmiarem lodowatego kwasu octowego. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy.

12. *Uniwersalny papierek wskaźnikowy do oznaczania koncentracji jonów wodorowych.*

A. Sporządzamy roztwór 0,04 g błękitu tymolowego, 0,05 g czerwieni metylowej, 0,06 g błękitu bromotymolowego, 0,06 g fenoloftaleiny i 0,1 g alizaryny w 100 ml 80%-owego alkoholu. Do mieszaniny dodajemy rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego do barwy zielonej. Roztworem tym nasycamy bibułę i suszymy ją. Papierek ma barwę w *pH*: 3 — czerwoną, 4 — cynobrową, 5 — pomarańczową, 6 — żółtą, 7 — żółtozieloną, 8 — zielononiebieską, 9 — indygową, 10 — niebieskofioletową, 11 — czerwonofioletową, 12 — czerwonobrunatną, 13 — brunatnozieloną.

B. Mieszamy 10 ml 0,25%-owego roztworu błękitu tymolowego z 2,5 ml 0,5%-owego oranżu benzylowego, 10 ml 0,2%-owego oranżu metylowego, 7,5 ml 0,5%-owego błękitu bromotymolowego, 2,5 ml 0,5%-owej czerwieni krezolowej i 1,0 ml 0,5%-owej purpury bromokrezolowej. Oranż metylowy rozpuszczamy w wodzie, inne barwniki — w 60—90%-owym alkoholu. Mieszaniną barwników nasycamy bibułę i suszymy ją. Bibuła ma barwę w *pH*: 1 — karminową, 2 — cynobrową, 3 — pomarańczowoczerwoną, 4 — czerwonopomarańczową, 5 — pomarańczowożółtą, 6 — oliwkowożółtą, 7 — oliwkową, 8 — ciemnooliwkową, 9 — zielonoczarną, 10 — granatowoczarną:

ERRATA

Strona	Wiersz góra	Wiersz dół	Jest	Powinno być
314	12		pięciotlenk-	pięciochlorku
353		5	otrzymywanie krzemu	otrzymywanie krzemu albo boru
361		10	zawiera	odpowiada
532	2		nie powinien	powinien
572		1	α—bohemit	α—böhmit
589	1		$Fe + 2HCl +$ $+ FeCl_2 + H_2$	$Fe + 2HCl \rightarrow$ $\rightarrow FeCl_2 + H_2$
600		6	$K_4Fe(CN)_6$	$3K_4Fe(CN)_6$
671	13		$HgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow$	$HgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow$